



普通高等学校“十四五”规划
药学类专业特色教材

供药学、药物制剂、临床药学、制药工程、中药学、医药营销及相关专业使用

物理化学

主 编 魏泽英 姚惠琴
副主编 侯巧芝 张光辉 李晓飞
编 者 (按姓氏笔画排序)
吕俊杰 山西医科大学
李晓飞 河南中医药大学
张 旭 辽宁中医药大学
张光辉 陕西中医药大学
武丽萍 陆军军医大学
侯巧芝 黄河科技学院
姚惠琴 宁夏医科大学
职国娟 长治医学院
谢小燕 云南中医药大学
魏泽英 云南中医药大学



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

中国·武汉

普通高等学校“十四五”规划药学类专业特色教材 编委会



丛书顾问 朱依淳 澳门科技大学 李校堃 温州医科大学

委 员 (按姓氏笔画排序)

卫建琮 山西医科大学	闵 清 湖北科技学院
马 宁 长沙医学院	沈甫明 同济大学附属第十人民医院
王 文 首都医科大学宣武医院	宋丽华 长治医学院
王 薇 陕西中医药大学	张 波 川北医学院
王车礼 常州大学	张宝红 上海交通大学
王文静 云南中医药大学	张朔生 山西中医药大学
王国祥 滨州医学院	易 岚 南华大学
叶发青 温州医科大学	罗华军 三峡大学
叶耀辉 江西中医药大学	周玉生 南华大学附属第二医院
向 明 华中科技大学	赵晓民 山东第一医科大学
刘 浩 蚌埠医学院	郝新才 湖北医药学院
刘启兵 海南医学院	项光亚 华中科技大学
汤海峰 空军军医大学	胡 琴 南京医科大学
纪宝玉 河南中医药大学	袁泽利 遵义医科大学
苏 燕 包头医学院	徐 勤 桂林医学院
李 艳 河南科技大学	凌 勇 南通大学
李云兰 山西医科大学	黄 昆 华中科技大学
李存保 内蒙古医科大学	黄 涛 黄河科技学院
杨 红 广东药科大学	黄胜堂 湖北科技学院
何 蔚 赣南医学院	蒋丽萍 南昌大学
余建强 宁夏医科大学	韩 峰 南京医科大学
余细勇 广州医科大学	薛培凤 内蒙古医科大学
余敬谋 九江学院	魏敏杰 中国医科大学
邹全明 陆军军医大学	

网络增值服务使用说明

欢迎使用华中科技大学出版社医学资源网yixue.hustp.com

1. 教师使用流程

(1) 登录网址：<http://yixue.hustp.com> (注册时请选择教师用户)



(2) 审核通过后，您可以在网站使用以下功能：



2. 学员使用流程

建议学员在PC端完成注册、登录、完善个人信息的操作。

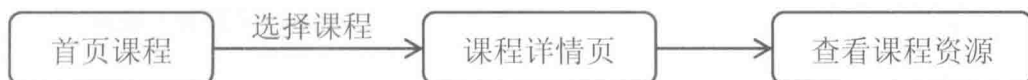
(1) PC端学员操作步骤

① 登录网址：<http://yixue.hustp.com> (注册时请选择普通用户)

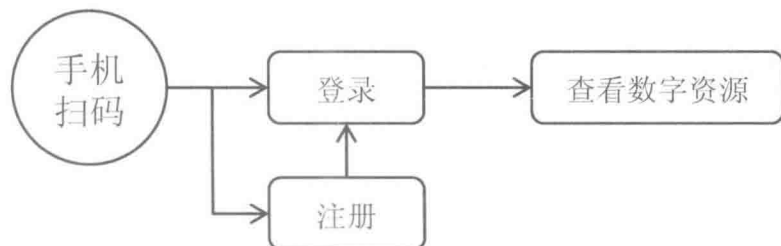


② 查看课程资源

如有学习码，请在个人中心-学习码验证中先验证，再进行操作。



(2) 手机端扫码操作步骤



总序

Zongxu

教育部《关于加快建设高水平本科教育 全面提高人才培养能力的意见》(“新时代高教 40 条”)文件强调要深化教学改革,坚持以学生发展为中心,通过教学改革促进学习革命,构建线上线下相结合的教学模式,对我国高等药学教育和药学专门人才的培养提出了更高的目标和要求。我国高等药学类专业教育进入了一个新的时期,对教学、产业、技术的融合发展要求越来越高,强调进一步推动人才培养,实现面向世界、面向未来的创新型人才培养。

为了更好地适应新形势下人才培养的需求,按照《中国教育现代化 2035》《中医药发展战略规划纲要(2016—2030 年)》以及党的十九大报告等文件精神要求,进一步出版高质量教材,加强教材建设,充分发挥教材在提高人才培养质量中的基础性作用,培养合格的药学专门人才和具有可持续发展能力的高素质技能型复合人才。在充分调研和分析论证的基础上,我们组织了全国 70 余所高等医药院校的近 300 位老师编写了这套教材,并得到了参编院校的大力支持。

本套教材充分反映了各院校的教学改革成果和研究成果,教材编写体例和内容均有所创新,在编写过程中重点突出以下特点。

(1) 服务教学,明确学习目标,标识内容重难点。进一步熟悉教材相关专业培养目标和人才规格,明晰课程教学目标及要求,规避教与学中无法抓住重要知识点的弊端。

(2) 案例引导,强调理论与实际相结合,增强学生自主学习和深入思考的能力。进一步了解本课程学习领域的典型工作任务,科学设置章节,实现案例引导,增强自主学习和深入思考的能力。

(3) 强调实用,适应就业、执业药师资格考试以及考研需求。进一步转变教育观念,在教学内容上追求与时俱进,理论和实践紧密结合。

(4) 纸数融合,激发兴趣,提高学习效率。建立“互联网+”思维的教材编写理念,构建信息量丰富、学习手段灵活、学习方式多元的立体化教材,通过纸数融合引导学生独立思考、自主学习,提高学习效率。

(5) 定位准确,与时俱进。与国际接轨,紧跟药学类专业人才培养,体现当代教育。

(6) 版式精美,品质优良。

本套教材得到了专家和领导的大力支持与高度关注,适应当下药类专业学生的文化基础和学习特点,具有趣味性、可读性和简约性。我们衷心希望这套教材能在相关课程的教学发



挥积极作用,并得到读者的青睐;我们也相信这套教材在使用过程中,通过教学实践的检验和实际问题的解决,能不断得到改进、完善和提高。

普通高等学校“十四五”规划药学类专业特色教材
编写委员会

前言

Qianyan

物理化学是药学类专业的专业基础课,对学生后续课程的学习、将来从事药学类工作起重要作用。《物理化学》教材的编写,应满足药学类专业人才培养需要,体现物理化学作为一门专业基础课在药学中的地位 and 作用,遵循“科学、严谨、系统、适用”的原则,重视“三基”(基本概念、基本理论、基本计算),注重基础课与专业课的融合,适当补充可用于教材的科技新进展,增强教材的可读性、启发性。教学应结合专业课的学习,引导学生由低阶认知向高阶认知发展;培养物理化学思维,学以致用,学习用物理化学知识解决药学实践中的问题。

本教材除绪论外共分为八章,编者均为普通高等学校药学类专业物理化学课程教学一线教师,编写人员分工如下:绪论、附录,魏泽英;第一章,李晓飞;第二章,侯巧芝;第三章,吕俊杰;第四章,姚惠琴;第五章,张旭、谢小燕;第六章,张光辉;第七章,职国娟;第八章,武丽萍。为巩固所学知识,提高学生解决问题的能力,每一章编有“目标检测与习题”(附答案),并有配套课件;书后有参编院校提供的模拟试卷(附参考答案)。

本书在编写过程中得到了华中科技大学出版社和编者所在院校的大力支持和帮助,谨致以诚挚的感谢!

由于编者水平有限,本书中难免有错误之处,恳请读者批评指正。

编者

目录

Mulu

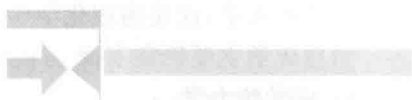
绪论	/1
第一章 热力学第一定律与热化学	/5
第一节 热力学概论	/5
第二节 热力学基本概念	/6
第三节 热力学第一定律	/8
第四节 可逆过程	/10
第五节 焓	/14
第六节 热容	/15
第七节 热力学第一定律的应用	/17
第八节 热化学	/23
第九节 化学反应热效应的计算	/25
第十节 溶解热和稀释热	/28
第十一节 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	/29
第二章 热力学第二定律与化学平衡	/37
第一节 热力学第二定律	/37
第二节 熵的物理意义与热力学第三定律	/45
第三节 熵变的计算及熵判据的应用	/47
第四节 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	/51
第五节 吉布斯自由能变的计算	/54
第六节 热力学状态函数之间的关系	/58
第七节 偏摩尔量与化学势	/60
第八节 化学平衡	/72
第三章 相平衡	/87
第一节 相律	/87
第二节 单组分系统	/90
第三节 二组分系统	/95
第四节 三组分系统	/111
第四章 电化学基础	/121
第一节 电解质溶液的导电性	/121
第二节 电解质溶液的电导	/126
第三节 电导测定及应用	/129



第四节	可逆电池热力学	/133
第五节	生物电化学	/140
第五章	化学动力学	/149
第一节	基本概念	/150
第二节	简单级数反应	/152
第三节	典型复杂反应	/160
第四节	温度对反应速率的影响	/163
第五节	反应速率理论简介	/167
第六节	溶剂对反应速率的影响	/172
第七节	催化作用	/174
第八节	光化学反应	/181
第六章	表面现象	/189
第一节	表面现象及其本质	/189
第二节	铺展与润湿	/193
第三节	高分散度对物理性质的影响	/196
第四节	溶液的表面吸附	/200
第五节	表面活性剂	/203
第六节	固体的表面吸附	/215
第七章	溶胶	/227
第一节	分散系	/227
第二节	溶胶的制备与净化	/229
第三节	溶胶的光学性质	/232
第四节	溶胶的动力学性质	/235
第五节	溶胶的电学性质	/240
第六节	溶胶的稳定性与聚沉	/245
第八章	大分子溶液	/254
第一节	大分子化合物	/254
第二节	大分子溶液	/257
第三节	大分子电解质溶液	/264
第四节	凝胶	/269
第五节	大分子化合物在药物制剂中的应用	/273
模拟试卷		/278
物理化学模拟试卷一		/278
物理化学模拟试卷二		/282
物理化学模拟试卷三		/285
物理化学模拟试卷四		/288
物理化学模拟试卷五		/292
物理化学模拟试卷六		/295
物理化学模拟试卷七		/299
物理化学模拟试卷八		/302
物理化学模拟试卷九		/305

附录	/308
附录 A 一些常用物质的等压摩尔热容与温度的关系	/308
附录 B 一些常用单质和无机化合物的热力学数据	/309
附录 C 一些常用有机化合物的热力学数据	/312
主要参考文献	/314

绪 论



一、物理化学发展简史与研究内容、研究方法

物理化学(physical chemistry)是化学学科的一个分支,从1887年《物理化学杂志》的创办标志着物理化学作为一门学科正式成立到今天不过一百多年,物理化学在科学研究中取得了丰硕成果,在生产、生活等方面起着巨大的指导作用。

18世纪中叶,俄国科学家罗蒙诺索夫提出了“物理化学”一词。这之后的一个多世纪,科学研究在基础理论方面取得了巨大进步,为物理化学作为一门学科成立奠定了理论基础。特别是被称为“物理化学三剑客”的奥斯特瓦尔德、范特霍夫、阿伦尼乌斯的研究工作为物理化学初期发展做出了奠基性的贡献。

范特霍夫(van't Hoff)在化学动力学、化学平衡、稀溶液的依数性特别是渗透压等方面的研究成果斐然,因为在化学热力学和化学动力学等方面的开创性贡献获得了第一届诺贝尔化学奖。范特霍夫终身保持着对化学实验的浓厚兴趣,同时他重视科学方法对实验的指导作用,善于应用数学方法整理实验结果,应用逻辑推理方法推导出结论,这些方法是物理化学的重要研究方法,也是我们今天学习物理化学需要熟练应用的方法。

阿伦尼乌斯(Arrhenius)创立的电离学说是物理化学发展初期的重大发现,是物理化学学科建立的重要理论基础之一。阿伦尼乌斯对化学动力学的研究做出了突出贡献,我们现在熟知的活化分子、活化能等概念就是他提出来的。阿伦尼乌斯的研究领域广泛,对物理学研究也有重要贡献。1903年,阿伦尼乌斯获得了诺贝尔化学奖。

奥斯特瓦尔德(Ostwald)在化学热力学、化学动力学、催化作用等领域做出了重要贡献。他从质量作用定律和电离理论出发推导出了奥斯特瓦尔德稀释定律,并通过大量实验数据验证了这一关系,为当时还是假说的质量作用定律和电离理论提供了支持。奥斯特瓦尔德首创了以铂作为催化剂、由氨制硝酸的方法。1909年,奥斯特瓦尔德获得了诺贝尔化学奖。由于对物理化学学科的建立做出了巨大贡献,奥斯特瓦尔德被誉为物理化学之父。

此外,对热、功转换问题的深入研究,确立了热力学第一、第二定律,奠定了热力学理论基础;对热力学状态函数的研究,形成了一套完整的热力学处理方法,可以对热力学系统进行严密的数学处理;吉布斯(Gibbs)提出的用于多相平衡体系的相律,使得对相平衡的研究取得了突破,这些都是19世纪后期物理化学研究取得的成果。20世纪初,能斯特(Nernst)等科学家的研究工作建立了热力学第三定律,电化学的研究也取得了很大进步,特别是量子化学的建立使物理化学的研究由宏观进入了微观领域。近一个世纪以来,物理化学的研究不断深入,成了一门研究化学变化基本规律的学科。

物理化学是从物理现象和化学现象的联系入手,应用物理学的原理和方法,探求化学变化基本规律的一门学科。化学变化与物理现象相互联系,化学变化伴随着物理现象。化学变化从微观上看是原子、分子之间的相互结合或分离,产生新的物质,宏观上则伴有热、光、声、电等物理现象发生,并引起系统温度、压力、体积等的改变。例如,我们常见的燃烧反应,伴随产生了大量的光和热;原电池可以把化学能转化为电能。另一方面,物理条件的改变也会影响化学反应的发生,例如,加热、光照、通电等都可能引发、加快或减慢化学反应的发生。大量研究表



明化学变化与物理现象有内在的紧密联系,研究化学变化基本规律就必须从物理现象和化学现象的联系入手,这是物理化学学科产生的必然。

物理化学主要研究下面三个方面的内容。

1. 化学热力学

化学热力学的学科基础是热力学第一定律和第二定律,热力学第一定律主要研究化学反应能量相互转化的问题,热力学第二定律在能量转化研究基础上研究反应的方向和限度(平衡)的问题。经典热力学即平衡态热力学的研究已经比较成熟,是很多科学技术的基础,也是本教材学习的内容。非平衡态热力学研究的是敞开系统,是当前非常活跃的研究领域。1977年,普里高津(Prigogine)由于在非平衡态热力学领域提出耗散结构理论的研究成果,获得了诺贝尔化学奖。

2. 化学动力学

化学动力学研究化学反应的机制、速率问题,以及不同条件对反应速率的影响。由于受实验条件、手段的限制,化学动力学的研究尚处于宏观动力学阶段,其理论也不够成熟。化学动力学仍是一个十分活跃的研究领域,近几十年的诺贝尔化学奖,多数是由化学动力学研究领域的科学家获得。

3. 结构化学

结构化学研究物质结构与性能的关系。从本质上看,物质的微观结构决定其性质,深入研究物质的内部结构,才能真正揭示化学反应的内在规律。本教材不包含此部分内容。

以上三个方面的研究内容,即研究一个化学反应能否发生,反应向哪个方向进行,反应限度如何,反应的机制、速率如何,反应为什么会发生,这些问题的研究即是探寻化学变化的基本规律,也就是研究一个化学变化的本源性问题,因而物理化学研究内容丰富,研究范围广泛,思想性、逻辑性、理论性较强,具有高度概括性。

物理化学属于自然科学,一般自然科学的研究方法也是物理化学的研究方法,遵循实践—理论—再实践的认识过程。就物理化学学科本身而言,有三种特有的研究方法:热力学研究方法、量子力学研究方法、统计力学研究方法,三种方法相互补充,相互促进。

热力学研究方法是一种宏观的研究方法,以大量质点的集合体作为研究对象,以热力学第一定律和第二定律为基础,通过严密的逻辑推理建立了一系列热力学函数,用以判断变化的方向和限度,并得出相平衡和化学平衡条件。热力学研究方法是本教材的主要学习方法。

量子力学研究方法是一种微观的研究方法,以微观质点为研究对象,研究微粒(分子、原子、电子等)的运动规律,以及结构和性能之间的关系。

统计力学研究方法是一种介于宏观和微观的研究方法,在宏观领域和微观领域之间架起一座桥梁,用统计学的原理和方法,从微观质点的运动规律推导出系统的宏观性质。

二、物理化学课程的主要任务及在医药学中的地位和作用

结合专业特点,物理化学课程选取以下几个部分作为教学内容。

化学热力学:应用热力学基本原理和方法,研究化学反应的能量转换,判断反应的方向和限度,解决化学反应可能性问题。

相平衡:应用热力学基本原理,通过相图研究多相系统的相变化、相平衡规律,指导生产实践。

电化学:研究电能和化学能的相互转化及规律。

化学动力学:研究化学反应的机制和速率,不同反应条件对反应速率的影响,解决化学反应现实性问题。

表面现象:应用热力学原理,研究表面(相界面)上发生的物理化学过程及规律。

胶体分散系:研究胶体分散系的性质及变化规律。

大分子溶液:研究大分子溶液的基本性质及变化规律。

随着学科间的相互渗透和相互联系越来越紧密,医药与物理化学的结合也越来越强。药学类专业的学生学习物理化学,可以为将来学习专业课如药剂学、药理学等打好基础,培养物理化学思维,学会应用物理化学知识指导解决药学实践中的相关问题。

在药物制剂方面,需要表面化学知识指导剂型的研发、改良,在选择不同剂型、研制新剂型时需要考虑表面性能对药物的吸收、药理作用等方面的影响。利用表面活性剂的增溶、乳化等作用,可以改良、制备新剂型,起到增强药效、提高生物利用度等作用。

在天然药物的研究中,提取、分离有效成分,常用到蒸馏、萃取、吸附等基本操作,这些操作依据的是相平衡、表面现象等方面的物理化学原理。

在制药工业中,选择工艺路线,以最佳反应条件进行反应,需要化学动力学、化学热力学等方面的知识。制药工业中常用的冷冻干燥、喷雾干燥等工艺,应用了相平衡、表面现象等方面的物理化学原理。

在药物合成研究中,设计合成路线时,可以应用化学热力学知识计算出反应是否发生、向哪个方向进行,避免了盲目性。确定合成条件时,可以应用化学动力学知识指导选择催化剂、选择合适的条件等。在药物结构改造、修饰中,更是多方面地应用了物理化学知识。

在药物稳定性研究中,明确温度、光照、酸碱性等因素对药物的影响,考察药物的半衰期、有效期等,需要应用化学动力学知识设计实验、计算结果。

物理药剂学是物理学、物理化学与药剂学结合产生的交叉学科,电化学与药物研究结合产生了生物医药电化学,高分子化学、胶体化学的发展为药物剂型选择提供了更多可能。物理化学正日益深入、广泛地渗透到医药领域,成为支撑医药学发展的重要基础。

三、物理化学的学习目的与学习方法

学以致用是药学类专业学生学习物理化学的主要目的。对药学类专业的学生来说,学习物理化学是为了解决药学问题,能应用物理化学理论、知识解决实际问题设置这门课程的基本目的。同时,作为一门学科的学习,物理化学的学习会对我们的思维方式产生更深刻的影响。学习物理化学,可以拓宽知识面,打好专业基础,培养物理化学思维,应用物理化学基本理论、知识指导学好专业课,将来有更扎实的基础知识解决专业问题。物理化学理论性强、逻辑严谨,我们要学习前人思考问题、解决问题的方法,培养逻辑思维能力,从更高、更广的方面启发自己、提高自己。

如何学好物理化学,可谓见仁见智,适合自己的学习方法就是最好的学习方法。下面针对物理化学学科的特殊性提出一些学习建议,供参考。

物理化学是化学之理,是应用物理学的原理和方法研究化学变化基本规律的科学,它的研究语言不再是化学方程式,而是状态函数、热、功等物理量,其思维方式更多的是物理学和数学思维。学习中要重视基本概念、基本理论、基本计算的掌握,对于繁杂的数学推导可适当弱化,重在理解、应用。通过理解掌握基本理论、基本概念,有些同学学习的时候不求甚解,甚至死记硬背,这是不行的。理解后的记忆才牢固,理解后的知识才是自己的,才能用来解决实际问题。只要肯花时间,认真听讲,积极参与讨论,多看参考书,找到适合自己的学习方法,理解、学好并不难。

研究方法抽象化、理想化,将定性概念定量化,应用逻辑推理得出结论,这些都是物理化学的特点,学习中要重视这些特点,培养物理化学思维。要重视公式的物理意义、适用条件,重视习题。物理化学中公式较多,忽视公式的适用条件、盲目套用公式是初学者容易出现的问题,通过演算习题理解公式、学会应用公式是学习物理化学的有效途径,所以要舍得花时间、精力,



独立思考解答习题。实际上,物理化学中的基本公式并不多,很多公式都是通过基本公式推导出的在不同条件下的运用,学习中分清主次、明白公式的由来,往往可以事半功倍。

学会归纳、总结、提高,每学习新的内容,都要思考新内容与之前学习的知识有何联系、有何不同,期末更要把前后内容联系起来复习,融会贯通。比如,第一章、第二章化学热力学学完后,归纳、总结各状态函数的性质、相互联系,区分不同判据的适用条件等,理清脉络,这样才会条理清晰,避免相互混淆。物理化学前后概念联系紧密,这一点在热力学中尤其明显,学习中一定要一步一个脚印,扎实推进,避免由于前面没有学好导致后面没法学,丧失学习信心,甚至最终放弃。课前预习是事半功倍的好习惯,可以在每次课前用少量时间预习,便于把握听课节奏,理解授课内容。课后要及时复习、巩固。

重视实验,物理化学是理论与实验并重的学科,实验前要重视预习,理解实验与理论课程内容的联系,通过实验深化、升华理论知识的学习。

(云南中医药大学 魏泽英)

第一章 热力学第一定律与热化学



学习目标

1. 记忆、理解:热力学基本概念;状态函数及其特性;热和功、热力学能的定义,热力学第一定律及数学表达式;可逆过程及其特点;热容、焓的定义及其相互关系;焦耳实验及其结论。

2. 计算、分析、应用:不同过程热和功、热力学能变、焓变的计算;会用理想气体绝热可逆过程方程式进行计算;会用赫斯定律、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓计算反应热,会用基尔霍夫公式计算不同温度下的反应热。

热力学(thermodynamics)是一门古老而又充满生机的学科,属于物理学的一个分支。热力学的起源可以追溯到古希腊对热的本质的争论,其最初研究是为了提高早期蒸汽机的效率,后被扩展应用到化学反应的研究中。热力学已广泛应用于科学和工程领域的各学科,如物理化学、化学工程、制药工程等。本章学习经典热力学。

第一节 热力学概论

一、热力学的研究内容

热力学的形成和建立经历了一个漫长的历史时期,直到 19 世纪中叶,人们在归纳、总结大量实验、实践的基础上,才建立了热力学的理论。

热力学是研究宏观系统在能量相互转换过程中所遵循的普遍规律的科学。热力学研究系统宏观性质变化之间的关系;研究在各种变化过程中所发生的能量效应;研究一定条件下某种过程变化的方向和限度等问题。热力学的理论基础主要是热力学第一定律和热力学第二定律,这两个定律是热力学最基本的定律。

应用热力学的基本原理和方法来研究化学现象及与化学有关的物理现象,称为化学热力学(chemical thermodynamics)。化学热力学的主要研究内容可以概括为用热力学第一定律研究化学变化和相变化中的能量转化规律,用热力学第二定律研究、解决化学和物理变化的方向和限度问题,以及化学平衡和相平衡的问题。

在药学领域,利用热力学数据可以预测药物合成反应的可行性、选择反应条件,可以利用相图指导剂型设计、指导生产过程等。在制药、药物稳定性研究以及中药有效成分的提取和分离等方面,化学热力学都有重要作用。近年来发展起来的微量量热技术,通过测量绘制出生物反应过程的热谱图,由热谱图可以得出动植物新陈代谢的一些重要信息,为药物筛选提供重要依据。



本章 PPT



二、热力学的研究方法及其局限性

热力学采用严格的数理逻辑推理方法,研究大量微观粒子所组成的系统的宏观性质,所得结论只反映微观粒子的平均行为,具有统计意义。热力学不研究物质的微观性质即个别或少数微观粒子的行为,不研究物质的微观结构和反应机制,只需知道系统的始态和终态及过程进行的外界条件,就可以进行相应的计算和判断。由于热力学不研究变化的现实性问题,不涉及时间概念,不考虑反应进行的微观进程,因而无法预测变化的速率和机制。以上特点既是热力学方法的优点,也是其本身的局限性。

三、热力学的发展

经过一百多年的发展,平衡态热力学已经形成一套完整的理论和方法,可以说比较成熟了。如今,热力学已经从平衡态热力学发展到非平衡态热力学。非平衡态热力学是研究敞开系统中,处于不平衡状态下系统的变化问题,主要有两大理论,一是昂萨格(Onsager)提出的“倒易关系”;二是普里高津(Prigogine)提出的“耗散结构理论”,他们分别在1968年和1977年获得诺贝尔化学奖。

热力学与其他学科结合,产生了一些交叉学科,如把统计力学的方法应用到经典热力学中,不仅从系统的质点微观状态出发导出了宏观性质,而且还能预测一些物质的特性,从而发展成为统计热力学。

第二节 热力学基本概念

一、系统与环境

在热力学中,将一部分物质从其他部分中划分出来作为研究的对象,这一部分物质称为系统(system),而将与之密切相关的部分称为环境(surrounding)。根据系统与环境之间物质交换和能量传递的不同,将系统分为三种。

(1) 敞开系统(open system) 该类系统与环境之间既有物质的交换,又有能量的传递。

(2) 封闭系统(closed system) 该类系统与环境之间没有物质的交换,只有能量的传递。在本书中,除有特殊注明外,一般以封闭系统作为我们的研究对象。

(3) 孤立系统(isolated system) 该类系统与环境之间既无物质的交换,也无能量的传递。实际上自然界并不存在真正的孤立系统,但为了研究问题的方便,常常把系统和环境作为一个整体来看,则该整体可以视为一个孤立系统。

二、系统的性质

能描述系统状态的物理量,如温度、压力、体积、密度、表面张力等称为系统的性质,或称为热力学变量。系统的性质可分为以下两类。

(1) 广度性质(extensive properties) 其大小与系统物质的量成正比,如体积、质量、热容、热力学能和熵等。广度性质具有加和性,即整个系统的某个广度性质是系统中各部分该性质的加和。

(2) 强度性质(intensive properties) 其数值仅取决于系统的特性,与系统物质的量无关,如温度、压力、密度、黏度等。强度性质无加和性,即整个系统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,两杯任意量的 298.15 K 的水混合后,水温仍为 298.15 K。

通常系统的广度性质与强度性质之间存在下列关系：

$$\text{广度性质} \times \text{强度性质} = \text{广度性质}$$

如：体积 $V \times$ 密度 $\rho =$ 质量 m 。

三、热力学平衡态

如果把处于某状态下的系统与环境之间的一切联系隔绝，其状态仍能不随时间而变化，则该状态是系统的热力学平衡态。系统处于平衡态时，一般来说应满足以下四个条件。

(1) 热平衡(thermal equilibrium) 系统各部分温度相等。

(2) 力学平衡(mechanical equilibrium) 系统各部分之间没有不平衡的力存在，各部分压力相等。

(3) 相平衡(phase equilibrium) 系统中各相的数量和组成不随时间而变化。

(4) 化学平衡(chemical equilibrium) 系统中化学反应达到平衡后，系统的组成不随时间而改变。

若非特别说明，当系统处于某种状态，即是指系统处于这种热力学平衡态。

四、过程与途径

1. 过程

在一定条件下，系统由一个状态变化到另一个状态，称为系统进行了一个热力学过程，简称过程(process)。通常把热力学过程分为简单状态变化过程(单纯状态变化过程)、相变过程、化学过程等。简单状态变化过程是温度、压力、体积发生变化的过程，是无相变化和化学变化的过程。

热力学中常见的简单状态变化过程如下。

(1) 等温过程(isothermal process) 系统始、终态温度相同，且等于环境温度的过程，即 $T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$ 。

(2) 等压过程(isobaric process) 系统始、终态压力相同，且等于环境压力的过程，即 $p_1 = p_2 = p_e$ ， p_e 表示环境压力(外压)。注意等压过程与等外压过程的区分。

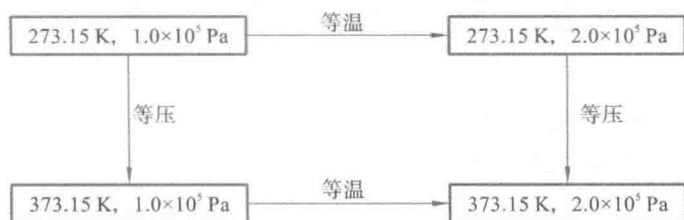
(3) 等容过程(isochoric process) 系统变化过程中体积保持不变。在刚性容器中发生的变化一般看作等容过程。

(4) 绝热过程(adiabatic process) 系统变化过程中和环境之间的热交换为零。

(5) 循环过程(cyclic process) 系统从某一状态出发，又回到原来状态的变化过程。

2. 途径

完成某一过程的具体步骤称为途径(path)，从同一始态到同一终态可以有不同的途径。例如某一系统从始态(273.15 K, 1.0×10^5 Pa)变化到终态(373.15 K, 2.0×10^5 Pa)，可以有不同的途径。



途径一：先经过等压变化，再经过等温变化。途径二：先经过等温变化，再经过等压变化。即同一变化过程，可以经过多种不同途径完成。



五. 状态与状态函数

1. 状态

系统一切性质的综合表现,即为系统的**状态**(state)。当系统处于某一确定的状态时,系统的性质就具有确定的值;当系统的所有性质如组成、温度、压力、体积、密度、黏度等都确定时,系统就处于确定的状态。当系统的任一性质发生变化时,系统的状态必然发生改变,一般将系统变化前的状态称为始态,变化后的状态称为终态。

由于系统的许多性质之间有一定的联系,所以描述系统的状态并不需要罗列出它所有的性质,例如 $pV=nRT$ 就描述了理想气体的 p 、 V 、 T 、 n 四个变量之间的关系。热力学不能指出最少需要指定哪几个性质,系统才处于定态,但广泛的实验事实证明:对于没有化学变化,只含有一种物质的均相封闭系统,一般说来,只要指定两个强度性质,其他强度性质也就随之而定了,如果还知道系统的总量,则广度性质也就确定了。例如,某单组分气体系统,只需 T 、 p 两个强度性质即可确定其状态;从摩尔体积和系统的物质的量,就可算出该系统的总体积。

2. 状态函数

某些性质的改变量只取决于系统所处的始态和终态,而与变化所经历的具体途径无关,系统无论经历多复杂的变化,只要回到初始状态,则这些性质都能够复原,即这些性质由系统的状态确定,热力学中将这一类性质称为**状态函数**(state function)。如温度、压力、体积、密度等都是状态函数。

状态函数具有以下特性。

(1) 状态函数是系统状态的单值函数。系统的状态确定后,状态函数就具有唯一确定的值。

(2) 状态函数的变化量仅取决于系统的始态和终态,而与变化的途径无关。循环过程由于又回到了原来状态,则状态函数必定恢复原值,其改变量为零。即:殊途同归,值变相等;周而复始,值变为零。

(3) 状态函数在数学上具有全微分的性质。例如某系统物质的体积是温度和压力的函数,即 $V=f(T, p)$, 则状态函数体积 V 的全微分可写成:

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

由于
$$\oint dV = 0$$

状态函数的全微分的环路积分为零,即经历一个循环后,状态函数的改变值为零,其逆定理也成立。

(4) 不同状态函数构成的初等函数(和、差、积、商)也一定是状态函数。

| 第三节 热力学第一定律 |

自然界所有物质都具有能量,能量有多种形式。实践证明,能量可以从一种形式转化为另一种形式,但在转化过程中,能量既不能凭空创造,也不会凭空消失,总能量保持不变,此即能量守恒定律,也是热力学第一定律。热力学第一定律是人类经验的归纳、总结,根据热力学第一定律,要想制造一种机器,它不靠外界供给能量,本身也不消耗能量,却不断地对外工作,这是不可能的。人们把这种假想的机器称为第一类永动机,因此热力学第一定律也可以表述如下:第一类永动机是不可能造成的。