

高等学校教材

化学基本原理

张淑平 施利毅 主编

吴庆生 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

编写人员名单

主 编：张淑平 施利毅

主 审：吴庆生

编写人员：徐瑞云 陶 红 周仕林 周颖越 甘礼华 严 新

朱建育 朱建文 宿建波 单联刚 王金歌

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化学基本原理/张淑平, 施利毅主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6

高等学校教材

ISBN 7-5025-7190-6

I. 化… II. ①张…②施… III. 化学-理论-高等学校-教材 IV. 06-0

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 060574 号

高等学校教材

化学基本原理

张淑平 施利毅 主编

吴庆生 主审

责任编辑: 孙绥中

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 战河红

封面设计: 胡艳玮

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市红光印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 328 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7190-6

定 价: 23.00 元

版权所有 违者必究

此为试读, 需要完整版 PDF 请访问: www.cn-tradingbook.com

编写说明

《化学基本原理》又名《新编物理化学》，是上海市教委重点建设教材，是一本以系统阐述基本概念和知识点的原创性化学教材。

受前苏联教育教学体制的影响，多年以来，我国化学教学一直将无机、有机、分析、物化作为四大化学必修课。为了保证各门课程知识体系的完整性和相对独立性，四大化学课程间出现了重复和衔接不良的现象，这不仅造成了学时数的浪费，也不利于素质教育的推行。同时，由于中学化学的改革，使得改革不大的大学化学课程更加不适应大学新生的知识结构。为此，广大学生需要一本能符合学生的知识结构现状；可融合化学知识及课程体系；能概括和揭示化学的基本原理的教材。它将更加强调化学知识体系中工具性和必需性知识点以及普遍性原理的学习。

为此，在多年大学化学教学实践的基础上，编写组全体成员对大学化学知识体系进行了全面系统的研究，在参考国内外有关最新版教材的同时，以传统《物理化学》中的化学原理为主干，适当调整知识体系结构，融合现代化学新知识，编写了本教材。在热力学部分，对绝热可逆体积功的计算、麦克斯韦方程式等内容不再讲解，而将化学热力学作为重点。另外，将稀溶液的依数性、水溶液中的离子平衡、电解质溶液等溶液化学的内容整合为一章以增强系统性。同时，将难溶电解质的沉淀-溶解平衡的内容列入相平衡一章以完善多相平衡的理论体系。在化学动力学方面，本教材主要介绍基本原理与规律而尽量少涉及到某些特殊反应的动力学规律。为体现化学基本原理体系的完整性，本教材还包括了表面化学、胶体化学和元素化学等章节。为提高学生的学习兴趣，体现化学学科的新成就，每章的最后一节分别介绍和阐述了相关技术的最新发展。

本书由上海水产大学张淑平副教授和上海大学施利毅教授担任主编，徐瑞云、陶红、周仕林、甘礼华、严新、朱建育等副教授，周颖越、单联刚、王金歌、朱建文、宿建波等老师分别承担了部分编写任务，全书由同济大学博士生导师吴庆生教授主审。该教材较好地解决了传统化学教学中的一些难点问题。由于我们的水平有限，不当之处难免，请多加指正。

编者

2005. 2. 19

目 录

绪论	1
第 1 章 化学热力学基础 生命运动中的能量代谢	4
1.1 热力学基本概念和术语	4
1.1.1 系统和环境	4
1.1.2 状态和状态函数	5
1.1.3 过程和途径	6
1.1.4 状态函数法	7
1.2 热力学第一定律	7
1.2.1 热力学第一定律的文字叙述	7
1.2.2 热力学(内)能	8
1.2.3 热和功	8
1.3 恒容热、恒压热和焓	12
1.3.1 恒容热	12
1.3.2 恒压热	13
1.3.3 Q_p 与 Q_v 的关系	13
1.3.4 热力学标准状态	14
1.3.5 热容	14
1.4 标准生成焓和标准燃烧焓	14
1.4.1 热化学方程式	14
1.4.2 盖斯定律	15
1.4.3 标准摩尔生成焓	15
1.4.4 标准摩尔燃烧焓	16
1.5 生命运动中的能量代谢	17
习题	18
第 2 章 化学反应的方向	20
2.1 过程的方向性	20
2.1.1 可能发生过程(自发过程)和可逆过程	20
2.1.2 热力学第二定律的表达形式	22
2.2 熵和熵增原理	23
2.3 熵变的计算	24
2.3.1 单纯 p 、 V 、 T 变化过程的熵变	24
2.3.2 理想气体恒温恒压混合过程的熵变——混合熵 $\Delta_{\text{mix}}S$	26
2.3.3 绝热过程的熵变 ΔS	27

2.3.4	纯物质变化时的熵变	27
2.4	热力学第三定律	29
2.4.1	热力学第三定律	29
2.4.2	规定熵和标准熵	29
2.4.3	由标准摩尔熵计算化学反应的标准摩尔反应熵变	29
2.5	亥姆霍兹函数和吉布斯函数	30
2.5.1	亥姆霍兹函数	30
2.5.2	吉布斯函数	31
2.6	化学反应中的热力学函数变化	32
2.6.1	标准摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和标准摩尔反应熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$	32
2.6.2	标准摩尔反应吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$	33
2.7	能量的有效利用	33
	习题	34
第3章	化学反应的限度——化学平衡	36
3.1	化学反应平衡的条件	36
3.1.1	化学反应的方向和限度	36
3.1.2	化学反应的标准摩尔吉布斯自由能 [变]	36
3.1.3	化学反应的平衡条件	37
3.2	化学反应平衡常数	37
3.2.1	理想气体反应的定温方程	37
3.2.2	理想气体反应的标准平衡常数	38
3.2.3	化学反应标准平衡常数与温度的关系	39
3.3	标准摩尔生成吉布斯自由能	40
3.3.1	利用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$	40
3.3.2	利用标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(B, T)$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$	41
3.4	化学合成中的化学平衡	42
3.4.1	真实气体反应的平衡	42
3.4.2	液态混合物中反应的化学平衡	44
3.4.3	溶液中反应的化学平衡	45
	习题	45
第4章	化学中的均相体系——溶液 生命中的水和电解质平衡	48
4.1	溶液的通性	48
4.1.1	溶液的分类	48
4.1.2	稀溶液的依数性	48
4.2	水溶液中的离子平衡	53
4.2.1	酸碱理论	53
4.2.2	酸碱溶液中氢离子浓度的计算	55
4.2.3	缓冲溶液	59
4.3	电解质溶液的导电	62
4.3.1	电解质溶液的导电机理和法拉第定律	62

4.3.2	离子的迁移数	64
4.3.3	电导、电导率和摩尔电导率	66
4.3.4	离子独立移动定律	69
4.3.5	电导率与摩尔电导率的应用	70
4.4	强电解质溶液	70
4.4.1	离子氛、活度和活度因子	70
4.4.2	离子强度和德拜-休克尔极限公式	73
4.5	生命中的水和电解质平衡	75
4.5.1	血液的 pH 值	75
4.5.2	体液中的一些离子平衡	76
	习题	77
第 5 章	多相体系 现代分离技术简介	79
5.1	相律	79
5.1.1	基本概念	79
5.1.2	相律及热力学推导	81
5.2	单组分体系相图	82
5.2.1	单组分体系的相律	82
5.2.2	水的相图	83
5.3	二组分体系相图	84
5.3.1	二组分体系的相律	84
5.3.2	理想液态混合物	84
5.3.3	杠杆规则	86
5.3.4	蒸馏(或精馏)原理	87
5.3.5	非理想液态混合物	88
5.3.6	部分互溶的双液系	90
5.3.7	不互溶的双液系——水蒸气蒸馏	91
5.3.8	二组分固-液体系相图	92
5.4	难溶电解质的沉淀-溶解平衡	97
5.4.1	溶度积	98
5.4.2	溶度积规则	98
5.4.3	同离子效应和盐效应	98
5.4.4	分步沉淀和沉淀的转化	99
5.5	现代分离技术简介	99
5.5.1	固体膜分离技术简介	99
5.5.2	液膜及气膜分离技术	101
5.5.3	泡沫分离技术	101
5.5.4	超临界流体萃取	102
5.5.5	色谱分离技术	103
5.5.6	高梯度磁分离技术	104
	习题	104

第 6 章 化学动力学 自由基理论简介	107
6.1 化学反应速率	107
6.1.1 化学动力学研究的内容	107
6.1.2 化学反应速率	107
6.1.3 反应速率方程	108
6.2 基元反应及质量作用定律	110
6.2.1 反应机理与基元反应	110
6.2.2 基元反应的质量作用定律	110
6.3 具有简单级数的化学反应	110
6.3.1 一级反应	110
6.3.2 二级反应	111
6.3.3 零级反应	113
6.3.4 n 级反应	114
6.4 温度对速率的影响	114
6.4.1 范特霍夫规则	115
6.4.2 阿仑尼乌斯方程	115
6.4.3 指前因子 k_0	115
6.4.4 阿仑尼乌斯活化能	116
6.5 复合反应	117
6.5.1 平行反应	117
6.5.2 对行反应	118
6.5.3 连串反应	119
6.5.4 复合反应的反应速率方程的近似处理法	120
6.5.5 复合或复杂反应的表观活化能	121
6.6 催化作用	122
6.6.1 催化剂的定义	122
6.6.2 催化作用的分类	122
6.6.3 催化作用的基本特征	122
6.6.4 催化剂的类型与组成	124
6.7 影响多相反应速率的因素	125
6.7.1 影响多相反应速率的因素	125
6.7.2 多相催化反应的基本步骤	125
6.8 自由基理论简介	126
6.8.1 直链反应的特征	126
6.8.2 直链反应的速率方程	127
6.8.3 支链反应与爆炸界限	127
习题	128
第 7 章 电化学 现代分析技术中的电极传感器	131
7.1 原电池	131
7.1.1 电化学中的一些重要概念	131

7.1.2	原电池中的电极反应与电池反应	131
7.1.3	原电池的分类	132
7.1.4	原电池电动势	132
7.1.5	可逆电池	133
7.1.6	能斯特方程	133
7.2	电极电势	134
7.2.1	标准电极电势	134
7.2.2	电极反应的能斯特方程	134
7.3	电极的种类	136
7.3.1	金属-金属离子电极	137
7.3.2	铂-非金属-非金属离子电极	137
7.3.3	金属-金属微溶盐-微溶盐负离子电极	137
7.3.4	氧化还原电极	138
7.3.5	离子选择性电极	138
7.3.6	标准电池	138
7.4	电极电势的应用	139
7.4.1	测定反应的标准平衡常数	139
7.4.2	测定离子平均活度系数	139
7.4.3	测定溶液的 pH 值	140
7.4.4	测定难溶盐的溶度积	140
7.4.5	判断反应方向	141
7.5	可逆电池的热力学	141
7.5.1	热力学函数的计算	141
7.5.2	举例	142
7.6	现代分析技术中的电极传感器	142
7.6.1	传感器的定义和功能	142
7.6.2	化学传感器	142
	习题	143
第 8 章 表面化学 纳米技术简介		146
8.1	表面张力	146
8.1.1	表面吉布斯自由能	147
8.1.2	影响表面张力的因素	147
8.2	润湿现象	148
8.2.1	润湿现象的类型	148
8.2.2	接触角与杨氏方程	150
8.3	表面张力对物质性质的影响	150
8.3.1	弯曲表面下的附加压力	150
8.3.2	弯曲表面上的蒸气压——开尔文公式	153
8.3.3	溶液的表面吸附——吉布斯吸附等温式	156
8.4	气体在固体表面的吸附	157

8.4.1	气体在固体表面吸附的本质	157
8.4.2	物理吸附和化学吸附	157
8.4.3	吸附等温线	158
8.4.4	吸附等温方程	159
8.4.5	固体吸附的应用	161
8.5	纳米技术简介	161
8.5.1	纳米材料	162
8.5.2	纳米技术的应用	162
	习题	163
第9章	胶体化学 土壤污染与防治	165
9.1	胶体分散系统	165
9.2	胶体的制备及净化	166
9.2.1	胶体的制备	166
9.2.2	溶胶的净化	167
9.3	胶体的动力学性质	167
9.3.1	布朗运动	168
9.3.2	扩散	169
9.3.3	沉降与沉降平衡	169
9.4	胶体的光学性质	170
9.4.1	丁达尔效应	170
9.4.2	雷利公式	171
9.4.3	超显微镜与粒子大小的近似测定	171
9.5	胶体的电学性质	172
9.5.1	电动现象	172
9.5.2	扩散双电层理论	173
9.6	溶胶的胶团结构	176
9.7	胶体溶液的稳定性	177
9.7.1	胶体溶液的稳定性	177
9.7.2	溶胶稳定的 DLVO 理论	177
9.7.3	影响聚沉作用的因素	178
9.8	高分子溶液	178
9.8.1	高分子溶液的渗透压与唐南平衡	179
9.8.2	高分子溶液的黏度	181
9.9	土壤污染与防治	182
9.9.1	土壤的组成	182
9.9.2	土壤胶体的性质	184
9.9.3	土壤污染源和污染物	185
9.9.4	土壤的污染防治	186
	习题	187

第 10 章 元素化学 功能新材料	188
10.1 金属元素	188
10.1.1 金属的分类	188
10.1.2 周期系中的金属元素	189
10.1.3 金属和合金材料	194
10.2 非金属元素	196
10.2.1 非金属单质	196
10.2.2 无机化合物	198
10.3 功能新材料简介	201
10.3.1 形态记忆合金	201
10.3.2 贮氢合金	202
10.3.3 半导体材料	202
10.3.4 超导材料	202
10.3.5 功能陶瓷	203
习题	204
参考文献	206

绪 论

Introduction

化学 (chemistry) 是研究物质的组成、结构、性质、分子间的相互作用以及原子或原子团重新组合的规律性等方面的学科。对于任何一个化学反应而言, 都有两个基本问题, 首先, 在一定条件下, 化学反应可能进行的方向, 以及可能达到的限度, 这是化学热力学 (chemical thermodynamics) 的研究范围。一定条件下, 化学反应总是向着平衡态的方向进行, 最后达到化学平衡 (chemical equilibrium)。所以, 热力学是研究平衡问题的, 但并不涉及发生变化达到平衡所需要的时间。它是研究化学变化可能性的。其次, 如果化学反应能够发生, 其变化的速率如何, 这是化学动力学 (chemical dynamics) 问题, 它的研究范畴是化学反应的现实性问题。化学基本原理 (basic principles of chemistry) 就是研究化学基本问题的学科, 物理化学的内容是化学基本原理具体而重要的研究范畴。任何化学变化的发生, 总是伴随着物理变化。例如: 温度、体积、压力、颜色等方面的改变, 以及光效应、电效应和热效应的产生等。反之, 这些因素也会影响反应的方向或反应的进程以及反应进行的速率等。因此, 化学变化和物理变化有着密切的相互联系。于是, 物理化学 (physical chemistry) 作为一门研究化学变化普遍性规律的学科就是从物理变化和化学变化的联系入手, 应用物理学的原理及实验手段和数学方法来研究化学现象和过程, 从而解决化学基本问题。

化学基本原理的主要任务和研究方向 (the main contents of basic principles of chemistry)

化学基本原理的主要任务和研究方向主要包括以下四个方面。

(1) 化学反应进行的方向和限度 在一定条件下, 一个化学反应能否发生; 反应的方向和进行的程度如何; 温度、压力、浓度等因素的变化对化学反应有哪些影响; 化学反应的热效应怎样; 这些都是化学变化的基本规律之一, 即化学热力学的研究内容, 它主要解决化学反应的方向和限度问题, 即研究反应的可能性问题。

(2) 化学反应动力学 化学反应进行速率的大小; 温度、压力、浓度、催化剂等因素对化学反应速率有何影响; 化学反应经历的途径等方面的问题是化学变化第二方面的基本问题, 它属于化学动力学的研究范畴。

(3) 物质结构和性质间的关系 解决化学热力学问题时, 必须知道物质的压力、体积、温度、热容、相变焓、生成热等性质。解决化学动力学问题时, 必须知道热导率、黏度和扩散系数等传递性质以及反应级数和活化能等性质。值得注意的是: 它们都是物质的宏观性质, 从本质而言, 这些宏观性质都是由物质结构所决定的。因此, 作为联系微观结构和宏观性质的桥梁, 便产生了统计热力学 (statistical thermodynamics)。在应用统计热力学时, 必须知道物质的微观性质, 例如分子结构、分子能级、分子间作用力等。因此, 只有深入了解物质的内部结构, 才能真正理解化学变化的内因。而这些问题的研究属于物理化学的另一个分支即物质结构 (structure of substance), 它从微观的角度研究化学反应的本质问题和基本

原理。

(4) 元素化学、溶液化学及胶体化学等化学有关的基础知识和基本内容。

学习化学基本原理的重要意义 (the important significance of learning basic principles of chemistry)

在化学学科中, 由于化学基本原理的基础性和工具性地位及特点, 使之在现代农业、食品、医药、新材料、环境及化工等领域都发挥着重要的基础作用。例如, 根据热力学原理, 对于合成氨的反应, 与常温下相比, 高温下氨的得率要低得多。但是, 化学动力学的原理却表明: 常温下该化学反应的速率很慢。那么如何选择反应的条件呢? 化学基本原理会给予很好的答案。假设从量子力学和结构化学的角度加以研讨, 不但可以考虑改进现有的催化剂, 而且还可以从分子水平设计和研究具有某种特殊结构的新型催化剂, 例如, 模拟固氮菌的功能, 即使在常温下也可大大提高合成氨的产量。

化学基本原理的学习方法 (some keys to learn the course well)

化学基本原理是一门逻辑严密, 理论性强的基础课程。因此, 初学者往往感觉内容抽象, 难以琢磨, 有时会在学习方面出现一定的难度。由于化学基本原理往往是运用物理学的原理, 通过严密的数学方法和现代测试手段从物理现象和化学现象的联系入手来探索化学变化过程规律性。因此, 对于修完物理学和高等数学的学生来说, 所学过的知识足以适应化学基本原理的学习需要, 但必须注意学习方法的研究。

(1) 注重逻辑推理的严密性 化学基本原理中各章节的一些基本概念和基本原理都是由实践中总结归纳或经过推理而得到的, 要略知其产生的根源, 才能正确地理解其含义及其使用范围。另外, 其中一些理论是在一定的条件下观察所得到的近似或概括, 所以, 其结论也只能在设定的条件下使用, 不能无限制地推广到尚未验证的范围。

(2) 抓住公式的推导思路, 重视结论及使用条件 对于理想气体, 因为

$$V_m = f(T, p) = RT/p$$

所以

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

学习时, 要注意式子的推导条件是理想气状态方程式, 因此它只能用于理想气体。同时, 应注意理解式子中各项的含义, 并弄清整个式子的意义和结论是什么, 有何用途?

(3) 重视习题, 善于总结 习题是化学基本原理课程中能巩固课本内容、培养独立思考和联系实际的能力以及发展思维的一项重要内容。学习过程中, 解每道习题之前, 首先应弄清楚该题属于课本中哪一段的内容; 与哪几个基本概念和公式相关联; 题目中提供了哪些已知条件; 要求得到什么结论等问题。再从已知条件着手, 弄清解题思路。解完一道习题后, 若能重新翻阅并检查解题过程, 检查是否存在误用公式或用错单位等现象, 则更能加深对解题思路的印象。同时, 应做进一步思考, 是否还有其他解题方法和思路能够对题目求解, 特别应重视那些一题多解的习题。通过比较各种解法的异同, 对所学的知识会进一步融会贯通。当然, 对每道习题所得的结果应理解其物理意义, 并对解题思路和所用知识点进行整理总结。总之, 求解习题的过程是最能活跃思维的过程。

(4) 重视实验 创新是一个民族的灵魂, 化学基本原理作为化学的基础和工具性学科, 其实验具有更突出的实际意义。因此, 化学基本原理实验不仅能验证课本中的内容, 加深对

理论的理解，若能深入钻研，联系实际，还能发现一些新现象和新问题。从而引发出“是什么”和“为什么”以及“能发明什么”的感触。在学习过程中，希望大家能自己构思实验，动手设计新的实验装置，着手处理和解释所得到的实验数据和结果。当今科技的许多领域的创新就是利用了化学基本原理中的基本知识点。例如，微乳液法制备超细材料就是界面现象理论和原理的具体应用。

第 1 章 化学热力学基础

生命运动中的能量代谢

Chapter 1 Basis of Chemical Thermodynamics Energy Generation During Life Action

热力学（源于希腊语“热”和“力”）涉及由热所产生的力学作用的领域，是研究热、功及其相互转化关系的一门自然科学。它的产生与发展经历了一个漫长的过程。中国古代“钻木取火”就是人们在不自觉地实践着功热的转化。1796 年瓦特发明了蒸汽机，人们虽然有了使热连续转变为功的机器，但对热功转变的规律仍然认识不足。到了 1850 年，人们终于公认了能量的转化守恒是自然界的普遍和基本规律，并且将它以定律的形式表达出来，即热力学第一定律。由于热机在工业上的应用，促使人们为提高热机的效率而进行如何提高热功率的研究，建立了热力学第二定律。从此，人们对热功转化和能量守恒即热力学有了科学的认识。它的主要根据有三个方面：①不能制成永动机；②不能使一个自然发生的过程完全复原；③不能达到绝对零度。这也是热力学第一、第二、第三定律的内容，是无数实验结果的理性总结，更是热力学理论的主要基础。

热力学的基本原理应用于化学变化过程及与化学有关的物理变化过程，即构成化学热力学。将热力学应用于工程学即工程热力学，化学反应常常伴有吸热或放热现象，用化学热力学的原理研究化学反应热效应的科学就是热化学。本章主要介绍热力学中的基本术语、论述热力学第一定律的文字与数学表达式，将其应用于理想气体和相变化过程中，对比热容、体积功等进行研究，同时介绍化学反应热效应的有关计算。

1.1 热力学基本概念和术语

1.1 main concepts and terms of thermodynamics

1.1.1 系统和环境 (system and surrounding)

在热力学中，根据需要通常将研究的对象叫做系统 (system)，系统以外的，与之密切相关的其余部分称做环境 (surrounding)，系统和环境之间的划分完全是人为的，它们之间可以有实际的界面，也可以只是想像的界面，但必须有相互联系，这种联系包括能量的交换与物质的交换。根据环境和系统间联系情况的区别，通常将系统分为以下三种：①敞开系统 (open system)，该种系统与环境间既有能量交换又有物质交换；②封闭系统 (closed system)，该种系统与环境间仅有能量交换而无物质交换；③孤立系统 (isolated system)，该种系统与环境之间既无能量交换又无物质交换。热力学系统的选择通常根据实际情况的需要和处理问题的方便而定。例如，置于玻璃杯中未加盖的水可视为敞开系统，若将玻璃杯加盖盖紧，则杯内热水及水分子所在空间为封闭系统。因为这时只由于温差的存在而产生热量的传递而无物质的交换。若将热水置于一个盖紧的杜瓦瓶 (Dewar bottle) 即广口保温瓶中，

由于杜瓦瓶是绝热的，使得系统与环境间既无热交换也无物质交换，则成为孤立系统。图 1-1 形象地表达了兔子和箱子在不同情况下作为系统时的情形。

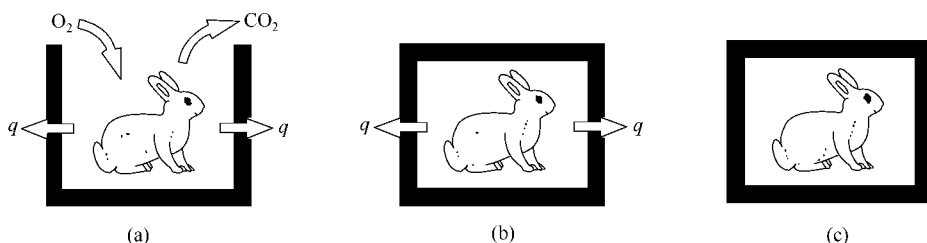


图 1-1 系统的类型

Fig. 1-1 styles of system

(a) 敞开系统；(b) 封闭系统；(c) 孤立系统

(a) a open system; (b) a closed system; (c) an isolated system

1.1.2 状态和状态函数 (state and function of state)

热力学系统的状态 (state) 是系统的物理性质和化学性质的综合表现。系统所有的性质确定之后，系统的状态就完全确定。反之，系统的状态确定之后，它们的所有性质都有惟一确定的值。鉴于系统状态与系统性质之间的这种单值对应关系，将系统的热力学性质称作状态函数 (function of state)。状态函数的一个重要特点就是其数值只取决于系统当时所处的状态，而与系统在此之前所经历的历程无关。例如，1mol 理想气体在标准状态下的体积为 22.4dm^3 ，这完全由该系统当时所处的状态所决定，而和系统此前是否经过冷却、加热、膨胀、压缩等变化毫无关系，无论系统曾经如何千百万化，只要最终达到标准状态，1mol 理想气体的体积就必然为 22.4dm^3 ，而不可能是别的任何数值。

正因为状态函数的数值只取决于系统所处的状态，所以当系统由一个状态变化到另外一个状态时，状态函数的改变值就仅仅取决于系统的始态和终态，而与实现这一变化的具体步骤无关。上述特点用数学语言来讲，即状态函数的微小变化在数学上应当是全微分。若有状态函数 $z = f(x, y)$ ，则其微小变化必然是全微分 dz ， $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$ ，这通常给热力学中的数学处理带来很大方便。

那么，描述热力学系统的某一确定的状态，是否需要罗列其所有的状态性质呢？回答是否定的，因为这既不可能，也无必要。因为同一系统的各性质之间是相互关联和相互制约的，犹如数学中函数与变量的关系，这也是将系统的性质称为状态函数的原因之一。例如，理想气体的某一状态可以具有压力 (p)、体积 (V)、温度 (T)、物质的量 (n) 等多种状态性质，这些性质之间存在着由理想气体状态方程式所反映的相互依赖关系 $pV = nRT$ ，所以，要确定系统的状态并不需要知道全部四个状态性质，而只要知道其中三个就可以了，第四个状态性质通过状态方程就可以确定。原则上，任何一个状态性质既可做状态函数，又可做状态变数。仍以理想气体为例：

$$\begin{aligned} p &= nRT/V, & p &= f(T, V, n) \\ V &= nRT/p, & V &= f(T, p, n) \\ T &= pV/(nR), & T &= f(p, V, n) \end{aligned}$$

$$n = pV/(RT), \quad n = f(p, V, T)$$

无论是 p 、 V 、 T 还是 n ，均既可做状态函数，又可做状态变数。不过，通常情况下，以方便直接测量的强度性质作变数，比以难于直接测量的广度函数做变数（或称为自变量）要方便些。不难理解，状态性质、状态函数和状态变数实际上是同义词。一般情况下，系统的状态性质中只有几个是独立的，只要确定这几个独立的状态性质，其他的所有性质就随之而定，系统的状态也就确定了。

1.1.3 过程和途径 (process and path)

当系统的各种性质都确定时，系统的状态就一定。在一定条件下，系统从一个状态变化到另外一个状态所发生的经过称为过程 (process)。而完成这个过程的具体步骤称为途径 (path)。物理化学中经常遇到以下过程。

(1) 单纯 pVT 变化过程 (simple process only with changes of pressure and volume as well as temperature) 系统中只有简单的 pVT 变化，而没有任何相变化和化学变化，这样的过程称为单纯 pVT 变化过程，又称为简单变化过程。根据过程本身的特点，过程的方式可以多种多样。热力学中常遇到下列几种典型的单纯 pVT 变化过程：

① 等温过程 (process with constant temperature)，过程的温度始终恒定不变，且等于环境的温度，即 $T = T_{\text{环境}} = \text{常数}$ ；

② 等压过程 (process with constant pressure)，过程的压力始终恒定不变，且等于环境的压力，即 $p = p_{\text{环境}} = \text{常数}$ ；

③ 等容过程 (process with constant volume)，过程中系统的体积始终保持恒定不变，即 $V = \text{常数}$ ；

④ 绝热过程 (no heat process)，过程中系统与环境间没有热传递，但可以有功的交换，即 $Q = 0$ ；

⑤ 循环过程 (cyclic process)，系统经过一系列的变化后又回到原来的状态。循环过程中，所以状态函数的改变量均为零。

(2) 相变化过程 (process of phase change) 系统中发生聚集状态的变化过程称为相变化过程。如液体的气化 (vaporization)、气体的液化 (liquification)、液体的凝固 (solidification)、固体的熔化 (fusion)、固体的升华 (vaporization of solid)、气体的凝华 (solidification of gas) 以及固体不同晶型间的转化 (transition between different styles of crystal) 等都是相变化过程。在一定温度下，当液（或固）体与其蒸气达成两相平衡时，此时气相的压力称为该液（或固）体在该温度下的饱和蒸气压，简称蒸气压 (saturated vapor pressure)。蒸气压等于外压时的温度称为液体的沸点 (boiling point)，101.325kPa 下的沸点叫正常沸点 (normal boiling point)，标准压力 100kPa 下的沸点叫标准沸点 (standard boiling point)。

(3) 化学变化过程 (chemical reaction process) 系统中发生化学反应，致使组成发生变化的过程称为化学变化过程。如化学反应 $aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$ ，可简写成 $0 = \sum \nu_B B$ 。式中， B 是化学反应体系中的物质（代表反应物 A 、 B 或产物 G 、 H ），它可以是分子、原子或离子； ν_B 是物质的化学计量数，它是无量纲的量，对反应物而言 ν_B 为负，对生成物而言 ν_B 为正，即 $\nu_A = -a$ ， $\nu_B = -b$ ， $\nu_G = g$ ， $\nu_H = h$ 。

为了表示一个化学反应的进行程度，需要引入一个重要的物理量，它就是反应进度