

贵州大学规划教材——工科基础化学课程教学改革系列
贵州大学教材建设委员会审核批准

物理化学

主 编 安 燕

PHYSICAL
CHEMISTRY

贵州大学出版社
Guizhou University Press

贵州大学 2010 规划教材

物理化学

主 编 安 燕

常州大学图书馆
藏书章

贵州大学出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

物理化学 / 安燕主编. — 贵阳 : 贵州大学出版社,

2011.2

ISBN 978-7-81126-351-0

I. ①物… II. ①安… III. ①物理化学—高等学校—
教材 IV. ①064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 020435 号

物理化学

编 者: 安 燕

责任编辑: 徐 言 申 云

出版发行: 贵州大学出版社

印 刷: 贵州新华印刷二厂

开 本: 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张: 32.5

字 数: 800.8 千字

版 次: 2011 年 2 月第 1 版 第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-81126-351-0

定 价: 58.00 元

版权所有 侵权必究

本书若出现印装质量问题, 请与印刷厂联系调换

电 话: (0851) 8292951

编者序

本书为适应工科大学化学课程体系改革和化工类各专业学科发展,以及物理化学课程教学学时数减少趋势的需要而编写。编写依据是教育部普通高等学校本科教学指导委员会发出的化学工程与工艺专业规范:“物理化学课程教学基本要求”(2008年征求意见稿)。编写过程中参阅了大量的物理化学教材及相关书籍和文献,汇集了编者多年的教学实践经验。

本书内容深广度按多学时的教学要求编写,并以化工专业为主要对象。其他相关专业如环境、轻工、制药、材料、机械、矿业等也可使用,各专业根据教学要求及专业特点选择内容。全书分十二个部分,包括:绪论;气体的 pVT 性质;热力学第一定律;热力学第二定律;多组分系统热力学;化学平衡;相平衡;统计热力学初步;电化学;化学动力学基础;胶体与界面化学;附录。本书在内容选择时强调物理化学课程的系统性和完整性,重视基本概念、理论及它们的应用,突出并强化重要概念、理论及其应用。对传统热力学、动力学、电化学、统计热力学的某些内容编排进行了适当调整,增减了少量内容,适度反映现代物理化学学科在某些领域的发展动态。针对物理化学理论性强,内容多,抽象、难学的特点,编写时十分注重内容的系统化、线条化、层次化,概念、理论介绍力求规范严谨。比较其它同类教材,增加了各章例题的题型和题量,覆盖课程的基础点、重点、难点,重视解题方法及思路,题型风格注重体现专业及工科实际应用特点,加强重要知识点的应用实例,有助于读者学习理解。每章后附有“本章基本要求”,“思考题”,“习题”(附有答案),便于读者复习、总结、归纳以及对各章知识点的理解和掌握。

本书主编是安燕教授。各章执笔人:安燕(绪论,第一、二、三、四、五、七、九、十章、附录),吴玉娟(第二、三、六章),谭蕾(第一、五、八章)。全书由安燕统稿。

本书经曾祥钦教授、曹建新教授审阅,并提出了许多宝贵的修改意见,编者在此表示衷心的感谢!本书的顺利完成及出版得到周芝骏教授、肖仁贵教授的热忱帮助,并且得到了贵州大学教务处、贵州大学化学与化工学院和贵州大学出版社的大力支持,对此编者一并表示诚挚的感谢!

由于编者水平所限,以及时间与条件的限制,书中疏漏、不妥及错误之处难免,诚望各位专家、老师和读者提出批评和指正。

—— 2010年10月

目 录

绪论	1	2.1 热力学基本概念	32
1. 物理化学研究的内容	1	1. 系统与环境	32
2. 物理化学研究的方法	2	2. 系统的热力学性质	33
3. 物理化学课程学习的方法	3	3. 系统的状态和状态函数	33
4. 物理化学中的物理量	4	4. 热力学平衡态	34
第一章 气体的 pVT 性质	6	5. 过程与途径	35
1.1 气体分子运动及气体的压力	6	6. 热	36
1. 气体分子的运动	6	7. 功	36
2. 气体的压力	7	8. 热力学能	38
1.2 理想气体状态方程	8	2.2 热力学第一定律	39
1. 理想气体的微观形态	8	2.3 恒容热、恒压热及焓	39
2. 理想气体状态方程	8	1. 恒容热	39
3. 摩尔气体常数的确定	10	2. 恒压热及焓	40
1.3 理想气体混合物	10	2.4 理想气体的热力学能和焓	40
1. 气体混合物的组成	10	1. 焦耳实验	40
2. 道尔顿分压定律	11	2. 理想气体的热力学能	41
3. 阿马格分体积定律	12	3. 理想气体的焓	41
1.4 真实气体的状态方程	14	2.5 热容及恒压热、恒容热的计算	41
1. 真实气体与理想气体的偏差	14	1. 热容定义	41
2. 范德华方程	15	2. 恒压热容和恒容热容	42
3. 其它气体状态方程*	18	3. 由摩尔热容计算恒压热和恒容热	43
1.5 气-液之间的转变及临界状态	19	4. C_p, m 与 C_v, m 的关系	43
1. 气-液之间的转变及液体的饱和蒸气压	19	2.6 可逆过程与可逆体积功	47
2. 气体液化的 p - V 等温线及临界状态	21	1. 可逆过程与不可逆过程	47
3. 临界参数与范德华常数的关系*	22	2. 可逆过程体积功	47
4. 超临界流体及其应用*	23	3. 理想气体恒温可逆体积功	50
1.6 对应状态原理及普遍化压缩因子图	24	4. 理想气体绝热可逆体积功	50
1. 对应状态原理	24	2.7 相变化过程	53
2. 普遍化压缩因子图	25	1. 相变焓	53
本章基本要求	28	2. 相变过程的热力学	53
思考题	28	2.8 溶解焓及稀释焓	55
习题	28	1. 溶解焓	55
第二章 热力学第一定律	32	2. 稀释焓	56
		2.9 化学反应热	57
		1. 反应进度	57

2. 标准摩尔反应焓	58	3.5 亥姆霍兹函数及吉布斯函数	94
3. 标准摩尔反应焓与标准摩尔反应热力学能的关系	60	1. 亥姆霍兹函数及其判据	94
4. 盖斯定律	61	2. 吉布斯函数及其判据	95
5. 标准摩尔反应焓的计算	61	3.6 吉布斯函数变及亥姆霍兹函数变的计算	96
2.10 基尔霍夫定律及其应用	64	1. 单纯状态变化过程的 ΔG 、 ΔA	97
1. 标准摩尔反应焓随温度的变化——基尔霍夫定律	64	2. 相变化过程的 ΔG	98
2. 非恒温反应——燃烧和爆炸反应的最高温度	66	3. 化学反应的	99
2.11 热力学第一定律的应用	67	3.7 热力学基本方程与吉布斯-亥姆霍兹方程	101
1. 热力学第一定律对理想气体的应用——卡诺热机	67	1. 热力学基本方程	102
2. 热力学第一定律对实际气体的应用——节流膨胀	69	2. 对应系数关系式	102
本章基本要求	71	3. 吉布斯-亥姆霍兹方程	103
思考题	71	4. 麦克斯韦关系式	104
习题	72	3.8 热力学在单组分系统两相平衡中的应用	106
第三章 热力学第二定律	76	1. 克拉佩龙方程	106
3.1 热力学第二定律	76	2. 克劳修斯-克拉佩龙方程	109
1. 自发过程及其共同特征	76	3. 外压对液体饱和蒸气压的影响	110
2. 热力学第二定律	77	本章基本要求	112
3.2 熵与熵增原理	78	思考题	112
1. 卡诺定理及其推论	78	习题	113
2. 熵的导出和定义	80	第四章 多组分系统热力学	118
3. 克劳修斯不等式	81	4.1 偏摩尔量	118
4. 熵增原理——熵判据	82	1. 偏摩尔量定义	119
5. 熵的物理意义	83	2. 吉布斯-杜亥姆方程	121
3.3 熵变的计算	83	3. 偏摩尔量之间的关系式	122
1. 环境的熵变	84	4. 偏摩尔量的确定方法	122
2. 单纯状态变化过程的熵变	84	4.2 化学势	123
3. 相变过程的熵变	89	1. 多组分单相系统的热力学基本方程	124
3.4 热力学第三定律与化学反应熵变的计算	90	2. 多组分多相系统的热力学基本方程	125
1. 热力学第三定律	90	3. 化学势判据及其在相平衡中应用	126
2. 规定熵和标准熵	91	4.3 气体组分的化学势及气体的逸度	127
3. 化学反应熵变的计算	92	1. 理想气体的化学势	127
		2. 真实气体的化学势	128
		3. 逸度与逸度因子	129
		4.4 拉乌尔定律与亨利定律	132

1. 液态混合物及其气-液平衡	132	特霍夫方程	174
2. 拉乌尔定律	132	5.5 影响理想气体反应平衡移动的其它因素	177
3. 亨利定律	133	1. 压力对于平衡移动的影响	177
4. 稀溶液中的拉乌尔定律与亨利定律	134	2. 惰性组分对平衡移动的影响	177
4.5 理想液态混合物	135	3. 反应物组成对平衡移动的影响	178
1. 理想液态混合物的定义	135	5.6 同时反应平衡组成的计算 *	181
2. 理想液态混合物中各组分的化学势	136	5.7 真实反应的化学平衡	182
3. 理想液态混合物的混合热力学性质	137	1. 真实气体反应的化学平衡	182
4.6 理想稀溶液	140	2. 常压下真实液态混合物中反应的化学平衡	183
1. 溶剂的化学势	140	3. 常压下真实液态溶液中反应的化学平衡 *	185
2. 溶质的化学势	141	本章基本要求	186
3. 分配定律——溶质化学势的应用	143	思考题	186
4.7 稀溶液的依数性	144	习题	187
1. 蒸气压下降	144	第六章 相平衡	193
2. 沸点升高	145	6.1 相律	193
3. 凝固点降低(析出固态纯溶剂)	147	1. 基本概念	193
4. 渗透压	149	2. 相律的推导	194
4.8 真实液态混合物、真实溶液与活度	152	6.2 单组分系统相图	196
1. 真实液态混合物的化学势	152	1. 单组分系统相图特点	196
2. 真实溶液的化学势	154	2. 水的相图	197
本章基本要求	155	6.3 二组分理想液态混合物的气-液平衡相图	199
思考题	155	1. 压力-组成图(p - x/y 图)	199
习题	156	2. 杠杆规则	201
第五章 化学平衡	160	3. 温度-组成图(t - x/y 图)	202
5.1 理想气体化学反应的等温方程	160	6.4 二组分真实液态混合物的气-液平衡相图	203
1. 化学反应的方向及平衡条件	160	1. 产生正偏差的气-液平衡相图(p - x/y 、 t - x/y 图)	203
2. 理想气体化学反应的等温方程	162	2. 产生负偏差的气-液平衡相图(p - x 、 t - x 图)	205
5.2 理想气体化学反应的标准平衡常数	164	6.5 精馏原理 *	206
1. 标准平衡常数的表示及其计算	164	6.6 二组分液态部分互溶系统及完全不互溶系统平衡相图	209
2. 有纯凝聚态物质参加的理想气体化学反应	166		
3. 平衡常数的其它表示	167		
4. 平衡常数的实验测定	168		
5.3 反应的平衡组成及分解压力	170		
1. 反应的平衡组成	170		
2. 固体化合物的分解压力	171		
5.4 温度对反应标准平衡常数的影响——范			

1. 液-液部分互溶系统的温度-组成图	209	3. 粒子配分函数的计算	251
2. 有气相存在时二组分液态部分互溶系统的平衡相图	210	7.6 统计热力学性质与配分函数的关系	257
3. 液态完全不互溶系统的温度-组成图	212	1. 热力学能与配分函数的关系	257
6.7 二组分固态不互溶凝聚系统液-固平衡相图	213	2. 摩尔恒容热容	260
1. 固态完全不互溶系统的相图分析	213	3. 熵与配分函数的关系及其计算	261
2. 热分析法	214	4. 亥姆霍兹函数与配分函数的关系	264
3. 溶解度法	216	5. 其它热力学函数与配分函数的关系	264
6.8 二组分固态互溶系统的液-固平衡相图	217	7.7 理想气体的统计热力学性质	265
1. 固态完全互溶系统	217	1. 理想气体的统计热力学基本特征	265
2. 固态部分互溶系统	219	2. 理想气体的热容	266
6.9 形成化合物的二组分凝聚系统相图	222	3. 理想气体的熵	267
1. 生成稳定化合物系统	222	4. 理想气体的标准摩尔吉布斯自由能函数	268
2. 生成不稳定化合物系统	222	5. 理想气体反应的标准平衡常数	269
6.10 三组分系统液-液平衡相图*	224	7.8 系综理论简介*	274
1. 三组分系统平衡相图的表示法	225	1. 系综的定义及分类	274
2. 三角形相图在萃取中的应用	227	2. 统计热力学基本假设	275
3. 三角相图在盐类提纯中的应用	227	3. 正则系综的量子态分布及概率	276
本章基本要求	228	本章基本要求	277
思考题	228	思考题	278
习题	229	习题	278
第七章 统计热力学初步	236	第八章 电化学	281
7.1 统计系统的分类及特点	236	8.1 电解质溶液及法拉第定律	281
7.2 粒子微观运动状态的能级及其分布	237	1. 电化学的一些基本概念	281
1. 粒子微观运动状态的能级	237	2. 电解质溶液的导电机理	282
2. 能级分布与状态分布	240	3. 法拉第定律	283
3. 能级分布的微态数及系统的总微态数	242	8.2 离子的迁移数	284
7.3 最概然分布及平衡分布	243	1. 离子的电迁移	284
1. 等概率定理及分布的概率	243	2. 离子迁移数的测定方法	288
2. 能级分布微态数的计算	244	8.3 电导及其测定	289
3. 最概然分布与平衡分布	244	1. 电导和电导率	289
7.4 玻耳兹曼分布及配分函数	246	2. 电导的测定	290
7.5 粒子配分函数的计算	249	3. 摩尔电导率与浓度的关系	292
1. 配分函数的析因子性质	249	4. 离子独立运动定律	292
2. 能量零点的选择对配分函数的影响	250	5. 电导测定的应用	294
		8.4 德拜-休格尔极限公式	297
		1. 平均离子活度和平均离子活度因子	297
		2. 离子强度	299

3. 德拜-休格尔极限公式	299
8.5 可逆电池及电池电动势	300
1. 可逆电池	300
2. 电池电动势及其测定	303
8.6 原电池热力学	304
1. 可逆电池的热力学	304
2. 能斯特方程	306
8.7 电极电势和液体接界电势	308
1. 电动势的产生	308
2. 电极电势	309
3. 液体接界电势及其消除	316
8.8 电极的类型	317
1. 第一类电极	317
2. 第二类电极	319
3. 氧化还原电极	321
8.9 原电池的设计	322
1. 氧化还原反应	322
2. 中和反应	322
3. 溶解过程	323
4. 扩散过程——浓差电池	324
8.10 电解与极化	326
1. 电解与分解电压	326
2. 极化与超电势	328
3. 电极反应的竞争	330
4. 电极反应过程动力学*	332
8.11 金属腐蚀与防护*	333
1. 金属的电化学腐蚀	333
2. 金属的电化学防腐	334
3. 缓蚀剂防腐	335
8.12 电化学应用——化学电源*	335
本章基本要求	337
思考题	338
习题	338
第九章 化学动力学基础	343
9.1 化学反应的反应速率	344
1. 化学反应的转化速率	344
2. 恒容化学反应的反应速率	344
3. 反应速率的实验测定	346
9.2 化学反应速率方程	346
1. 基元反应与非基元反应	347
2. 基元反应的速率方程——质量作用定律	347
3. 速率方程的一般形式	348
4. 反应级数与反应分子数	349
9.3 化学反应速率方程的积分形式	349
1. 零级反应	349
2. 一级反应	350
3. 二级反应	351
4. n 级反应	353
9.4 反应速率方程的建立	358
1. 微分法	358
2. 尝试法	359
3. 半衰期法	359
4. 隔离法	360
9.5 复合反应动力学	362
1. 典型的复合反应	362
2. 复合反应速率方程的近似处理法	367
9.6 反应速率方程与温度的关系	369
1. 阿累尼乌斯方程	369
2. 活化能	371
9.7 链反应	379
1. 直链反应及其速率方程	380
2. 支链反应与爆炸界限	381
9.8 基元反应的速率理论	383
1. 气体反应的碰撞理论	383
2. 碰撞理论的简单表达式*	385
3. 活化络合物理论	388
9.9 各类特殊反应的动力学	393
1. 溶液中反应	394
2. 光化学反应	396
3. 催化反应	402
9.10 微观反应动力学*	408
本章基本要求	409
思考题	410

习题	410	10.10 乳状液	466
第十章 胶体与界面化学	418	1. 乳状液的定义及类型	466
10.1 胶体与界面	418	2. 乳化剂与乳状液的稳定性	467
1. 分散系统	418	3. 乳状液的破乳	468
2. 胶体	419	4. 微乳液*	469
3. 界面	420	10.11 泡沫、悬浮液及粉尘	470
10.2 溶胶的制备	422	1. 泡沫	470
1. 溶胶的制备方法	422	2. 悬浮液	471
2. 溶胶的净化	423	3. 粉尘	471
10.3 溶胶的性质	423	10.12 高分子化合物溶液	473
1. 溶胶的光学性质	423	1. 高分子溶液的渗透压	474
2. 溶胶的动力性质	425	2. 高分子溶液的黏度	474
3. 溶胶的电学性质	428	3. 唐南平衡	475
10.4 溶胶的稳定与聚沉	432	4. 高分子化合物的溶胀、盐析和胶凝作用*	478
1. 溶胶的稳定性——DLVO 理论	432	10.13 纳米材料简介*	480
2. 电解质对溶胶聚沉的影响	434	1. 纳米粒子与纳米材料	480
3. 高分子化合物对溶胶的稳定与聚沉作用	436	2. 纳米材料的基本特性及性能	481
10.5 界面张力与界面吉布斯函数	437	3. 纳米材料的制备	483
1. 液体表面张力及比表面吉布斯函数	437	本章基本要求	484
2. 界面张力及其影响因素	438	思考题	485
3. 界面热力学基本关系式	440	习题	485
10.6 润湿与接触角	442	附录 1 元素的相对原子质量	490
10.7 弯曲液面的附加压力及其现象	444	附录 2 基本物理量常数	491
1. 弯曲液面的附加压力	444	附录 3 《中华人民共和国法定计量单位》	491
2. 弯曲液面上的饱和蒸气压	446	附录 4 常用的数学公式	494
3. 亚稳状态和新相生成	449	附录 5 某些物质的临界参数	495
10.8 固体表面的吸附	450	附录 6 某些气体的范德华常数	496
1. 固体表面的吸附现象	450	附录 7 某些有机化合物的标准摩尔燃烧 焓	497
2. 物理吸附和化学吸附	450	附录 8 物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔 生成吉布斯函数、标准摩尔熵和摩尔热 容	498
3. 吸附量及吸附等温线	451	本书编写主要参考书	507
4. 等温吸附理论	453		
5. 吸附热力学	456		
10.9 溶液表面的吸附	458		
1. 溶液的表面张力及其表面吸附现象	458		
2. 吉布斯等温吸附式	459		
3. 表面活性剂及其溶液	461		

绪 论

1. 物理化学研究的内容

化学是研究物质性质及变化的科学，物理化学（Physical Chemistry）是化学科学的一个重要分支。自然界物质的化学变化与物理变化之间相互紧密联系，化学变化包含或伴有物理变化。宏观上，物质的化学变化常常伴随着温度、压力、体积、浓度以及电、光、磁效应等物理变化，同样温度、压力、浓度及电磁场、光照等物理变化也可能引起化学变化或影响化学变化的进行。微观上，化学变化是旧键破坏和新键生成的过程，实际上就是分子、原子间相互作用、相互结合方式及运动方式等微观物理运动形态的改变，分子、原子相互作用及相互运动状态又均具有一定的能量，故而这些微观运动形态的改变也会导致能量的变化。另一方面，分子中电子的运动，原子的转动、振动，分子中原子相互间的作用力等微观物理运动形态又决定了物质的性质及化学反应能力。在长期的实践中，人们关注到这种相互的联系，并不断地总结和归纳，逐渐形成了物理化学学科分支。概括地说，物理化学是运用物理的原理和方法，从物质的物理变化和化学变化之间的联系入手来研究化学变化中最基本规律的一门科学。它所研究的是普遍适用于各个化学分支的理论问题，因而物理化学曾称理论化学。物理化学的研究对实际生产实践及科学实验具有重要的理论指导意义。

物理化学研究的内容主要涉及以下三个方面。

（1）化学反应的方向和限度

实际中预设的物质变化过程需要了解所发生的化学反应是否能在指定条件下朝着设计（或预定）的方向进行，如果反应能够进行，它将达到什么限度（反应平衡）？外界条件如温度、压力、浓度等对反应会有什么影响？对于一个给定的反应，能量的变化关系怎样？它究竟能提供或需要多少能量？例如，石墨和金刚石都是由碳元素构成，在通常的温度、压力下，能否将廉价的石墨转变为金刚石呢？研究这一类问题的理论属于化学热力学范畴，它主要解决物质变化方向的可能性及反应平衡时的有关问题。

（2）化学反应的速率和机理

一个合理的物质合成设定路线除了解决物质变化过程的方向和限度，还需要了解化学反应进行的速率或完成反应的时间？反应经历的具体过程（或机理）？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？在什么条件下才能有效地控制化学反应、抑制副反应的发生，使之按所设计的方向和需要的速率进行等等问题。例如在常温常压下合成氨在热力学理论上是完全可能的，关键需要找到合适的催化剂和合适的反应途径。研究这一类的问题构成物理化学中的另一个部分叫做化学动力学。化学动力学不仅从宏观上研究浓度、温度等对反应速率的影响，还从微观结构上研究反应的机理，其目的是把热力学可能发生的反应变为现实。

（3）物质结构和性能

物质变化的本质是由物质结构与性能决定。了解物质内部的结构，不仅可以理解物质变化的内因，而且可以了解在适当外部条件下，物质的结构发生了怎样的变化。物质结构与性能的研究则构成物理化

学中的另一部分称为物质结构。通过对分子的电性、磁性和分子光谱等的实验测定研究分子的结构，从微观角度应用量子力学原理研究化学键，来揭示反应本质。化学变化表现的宏观现象，究其本质，它的平衡与速率的规律应由物质的结构所决定。例如研究合成高分子、半导体、超导体和激光材料的性能和结构间的关系，可为各种特殊功能性材料的制备提供依据或线索。事实上关于物质结构与性能的研究已构成了物理化学的另一个部分称为结构化学。

以上几方面的问题是相互联系和相互制约的，物理化学主要研究这些问题。所以，物理化学内容的组成包括化学热力学、化学动力学和结构化学三大部分。

2. 物理化学研究的方法

物理化学与一般科学研究方法有共同之处，同样遵循“实践 — 理论 — 实践”的认识论方法。研究者们从众多实践的积累总结归纳得出一般规律（或定律），再从一般规律回到实践中检验，并不断循环往复地充实和发展。通常对复杂事物进行简化，建立较为简单的理想化模型，再回到实践中加以检验及修正，这种先建立科学模型的方法在物理化学的研究中被普遍采用。例如从实践中抽象出的理想气体、卡诺循环、朗格缪尔单分子层吸附理论等理想模型，这些理想模型巧妙地排除了错综复杂的次要矛盾的干扰，突出了事物的主要矛盾，揭示了事物的本质，是简单的具有代表性的科学模型；通过对这些理想模型的研究，可以找出理想与实际产生的偏差，再针对偏差做适当修正，则使对事物的认识更进一步，从而逐步解决实际问题。

物理化学又有其特殊的研究方法，它依据化学热力学、动力学、量子力学和统计热力学四大基础理论。热力学方法属于宏观方法，研究对象是大量粒子组成的宏观系统。热力学理论是从静态的角度出发，研究系统从一个平衡状态（始态）到另一个平衡状态（终态）的宏观变化过程的可能性及限度，实际是研究状态存在的条件改变前后平衡态之间变化的可能性。例如前所述石墨与金刚石的转化，可以根据热力学理论计算得知，常温下，只有在大于 1.5GPa 条件下石墨才可能转变为金刚石。热力学方法可以解决物质变化过程的能量平衡、相平衡和反应平衡等问题，结论十分可靠。但热力学方法不涉及变化过程所需的时间，即反应速率，研究反应速率则需动力学理论解决。量子力学方法属于微观方法，它是以原子、分子微观系统作为研究对象，用量子力学的基本方程——薛定谔（Schrodinger）方程来计算系统微观粒子的运动规律，研究物质的结构，进而揭示物质结构与性能之间的关系。统计热力学的方法介于微观到宏观之间，它是宏观与微观方法之间架起一座桥梁，把二者有效的联系在一起。统计热力学从系统的微观粒子的性质出发，通过用概率规律计算出系统内部大量质点微观运动的平均结果，从而解释宏观现象并能计算一些热力学的宏观性质。

上述方法各有其特点及适用范围，因而也各有其局限性。

3. 物理化学课程学习的方法

物理化学是化工、生物、冶金、材料、矿业、药学等专业重要的专业基础理论课程，对今后学习其它专业课程及实践都具有极其重要的意义。要学好这门课，必须对本课程所涉及的物理、数学和化学的

基础知识和运算技能有一定准备,虽然这些基础知识在前置课程中已经学习过,但如不联系本课程作必要的复习,在学习过程中会造成困难。针对物理化学课程的特点,提供以下建议供读者参考。

(1) 抓住每一章主要线条,善于总结归纳。物理化学课程内容分章节学习,与其它自然科学学科一样,在学习每一章时要明确这一章主要内容,要求掌握的基本概念及理论或定律。了解这些基本概念和理论产生的根源(源于解决实际问题)、正确的含义和适用的范围。对于表示理论或定律的数学公式,必须弄清楚它们所能解决的问题及其物理意义和使用条件等。这些问题在开始这一章节学习时,可能还不能窥其全貌,但在每章学完后,则应对上述问题有明确了解,要善于总结归纳。这样就抓住了每章的主要骨架,就会主次明确,条理清楚。

(2) 正确理解和应用所学概念和理论。物理化学理论性强,概念公式多,数学推导多,初学者往往感觉概念理论太抽象,公式推导难,应用时难以捉摸,糊涂不清。其实物理化学中的概念和理论都是从客观实际中概括、总结归纳出来的,学习时要注意与客观实际联系起来进行思考,所学的理论是用来解决实际问题的,这样对理论的实质会产生更深层次的认识,从而提升学习兴趣。关于数学推导过程,需注意推导只是获取结果的必要手段,不是目的,不要只注意繁杂的推导过程,而忽略了结论的物理意义及其使用条件。除了重要的公式外,对一般公式及推导,只要求理解,不要求强记。在讨论理论或定律公式时要特别留意它们的使用条件,如果忘掉或不清楚它们的使用条件,不加限制的运用,则常常会导致错误的结论。

(3) 注意各章节之间的联系,重视复习及练习题。物理化学是一门逻辑性强的课程,各章节内容相互衔接、密切联系。在学习新内容前,要复习已学过的知识,把新学的概念、公式与已掌握的理论联系起来,知道来龙去脉,勤于思考,举一反三才能逐步达到较为熟悉、融会贯通的境界。练习题(包括习题和思考题)是培养独立思考问题及解决问题的重要环节,通过解题可以检查对所学理论、概念的理解及应用情况,了解自己对课程内容的掌握程度,分析自己对哪些知识点存在问题,带着问题复习和强化学习过程以取得良好的学习效果。

(4) 重视物理化学实验。物理化学是理论与实际并重的学科,理论的发展离不开实验的启示和检验,实验是物理化学课程引导学生运用所学理论解决实际问题必不可少的手段。通过实验可以检验物理化学相关理论的正确性,强化了将抽象理论应用于实际的感性认识,加深对理论的理解与记忆。通过实验还可培养学习从实际中发现新问题,分析问题,找出新规律,并解决新的实际问题的综合能力。为此,必须重视和掌握物理化学的基本实验技能。

在学习中要特别注意领会物理化学解决实际问题的科学方法,科学方法的学习贯穿物理化学课程学习的整个过程,特别是通过热力学和动力学理论的学习,进一步熟悉从实验结果出发进行归纳和演绎以及由假设模型上升为理论,并结合具体应用理论解决实际问题的一般科学方法。学习中注意思维方法和逻辑推理,反复体会感性认识和理性认识的相互联系。

物理化学课程的学习是一个循序渐进的过程。通过科学的学习方法及勤奋的学习过程,应该比较牢固地掌握物理化学基础理论和计算方法,同时还得到一般科学方法的更深一步训练,培养和增强了提出问题、分析问题和解决问题的综合能力。

4. 物理化学中的物理量

物理化学是一门严格定量的科学,它通常用定量的方程式(或关系式,公式)来描述各物理量之间的联系。因此正确掌握物理量的表示方法及其运算规则是学习物理化学课程的基本条件和要求。

(1) 物理量及其单位与量纲

要研究物理化学中物理量之间联系的定量关系式,就需要掌握相应的各种物理量的测量和运算,需要正确理解物理量的定义及其单位和量纲。

物理量是反映物质存在的状态和运动形式的变化规律的一个最重要的基本概念,ISO(国际标准化组织)将物理量(physical quantity)定义为“现象、物质可以定性区别和定量确定的一种属性”,可简称量(quantity)。由此得知,凡是能够定量描述的物理现象都可以表示为物理量,它反映了属性的大小(或轻重,或长短等),同时又反映了现象、物质在性质上的区别。要定量确定物理量的具体大小,需要在同一类量中选出某一特定的作为一个称之为单位(unit)的参考量,则这一类中任何其它量都可以用一个数值与这个单位的乘积表示。所以物理量是由其单位和以单位表示的数值来描述,可表示为

$$A = \{A\}[A]$$

式中 A 表示物理量(斜体), $\{A\}$ 表示 A 的数值, $[A]$ 表示 A 的单位。例如压力以 p 表示,体积以 V 表示,温度表示为 T ,密度表示为 ρ ,摩尔恒压热容为 $C_{p,m}$,摩尔反应焓为 $\Delta_r H_m$,物质B的标准摩尔熵 $S_m^\theta(B)$ (或 $S_{m,B}^\theta$)等等。

单位符号一般用小写字母(正体),若单位名称来源于人名,则用其第一字母的大写表示,例如 m(米),s(秒), $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (焦耳·摩尔⁻¹·开尔文⁻¹)。在 SI 制(即国际单位制)中,有七个基本单位以及由其组合而成的若干导出单位,见附录。物理量的数值可用物理量与单位的比值表示,即 $\{A\} = A/[A]$,在图表中常用这种表示法,例如 $p/\text{kPa} = 101.325$, $pV_m/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 2494.35$ 。

使用物理量时要注意单位与量纲的区别。在科学技术领域中,将选取的基本量和相应导出量的特定组合称为量制,量纲就是以量制中基本量的幂的乘积来表示该量制中某物理量的表达式。量纲表示物理量的属性,它定性的给出导出量与基本量之间的关系,而不是指物理量的大小,只能用于定性地描述物理量。对于导出量的量纲指数为零的物理量称为无量纲量,或称量纲为 1 的量。例如物理化学中的化学计量系数、物质的相对摩尔质量、标准平衡常数、逸度因子、活度、气体的对比参数等等均是无量纲量。

(2) 物理量的运算

科学技术中的方程式一般分为物理量运算方程和数值运算方程。方程式运算时,应先列出含物理量的方程式,然后将数值和单位代入进行计算。例如,计算在 0°C , 101.325kPa 下理想气体的摩尔体积 V_m ,物理量运算方程为

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.3145\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273.15\text{K}}{101.325 \times 10^3\text{Pa}} \\ = 2.2414 \times 10^{-2}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 22.414\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

数值运算方程为

$$V_m / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{(R / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (T / \text{K})}{p / \text{Pa}} \times 10^3$$

$$= \frac{8.3145 \times 273.15}{101.325 \times 10^3} \times 10^3 = 22.414$$

即 $V_m = 22.414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

物理化学中常采用物理量运算方程式进行计算。当对物理量进行指数、对数或三角函数的数学运算时, 对非量纲为 1 的量均需要除以其单位化为纯数后方可进行下一步计算, 也即使用数值方程运算, 例如 $\ln A$ 即为 $\ln(A/[A])$, e^A 为 $e^{A/[A]}$ (或表示为 $\text{Exp}A$ 和 $\text{Exp}(A/[A])$), 注意 $\ln A$ 和 e^A 是 $\ln(A/[A])$ 和 $e^{(A/[A])}$ 的简化表示。以下示例是物理化学中常见的一些方程式:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}, \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + C, \quad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + C'$$

$$\mu_{\text{B}(\text{pg})} = \mu_{\text{B}(\text{g})}^0 + RT \ln(p_{\text{B}} / p^0)$$

$$k = A e^{-E_a/(RT)}$$

第一章 气体的 pVT 性质

通常情况下,自然界物质的聚集状态以气态(gas state)、液态(liquid state)和固态(solid state)三种可能的形式存在。其中气体和液体统称为流体(fluid);液态和固态统称为凝聚态。无论物质处于哪一种聚集状态,都表现出许多宏观性质,例如压力 p 、体积 V 、温度 T 、密度 ρ 、热力学能 U 等等,这些性质又决定了物质的状态。众多的宏观性质中, p 、 V 、 T 三者是物理意义明确的基本性质,容易测量。实践经验证实,宏观状态下,对于一定量的纯物质,只要 p 、 V 、 T 性质中任意两个量确定,则第三个量随之确定,此时物质处于一定的状态。也就是说这三个量只有两个是独立变量,其中一个量可以表示为另外两个量的函数关系,例如压力可表示为 $p = f(T, V)$,体积为 $V = f(T, p)$ 等。处于一定状态的物质,各种宏观性质都有确定的值和相互确定的关系。联系 p 、 V 、 T 三者之间的关系式称为状态方程(equation of state)。状态方程的建立常成为研究物质其它性质的基础。

物质的三种聚集状态中,液体和固体结构复杂,人们对它们的认识还很不完善。气体最为简单,最容易建立模型对其进行研究。本章讨论的性质都是宏观性质,主要介绍气体的 p 、 V 、 T 性质及其规律。

1.1 气体分子运动及气体的压力

1. 气体分子的运动

宏观物质是大量粒子(分子或原子、离子)的集合体,分子是保持物质原有性质的最小颗粒。根据分子运动论,分子的热运动和分子间的相互作用是决定分子各种性质的基本因素。一方面,物质的分子处于不停息的热运动中,这种运动的强度通常随温度的升高而增大;另一方面,物质分子之间存在着相互作用,即分子之间的相互吸引和相互排斥作用。当这两方面的相对强弱程度不同时,物质就呈现不同的聚集状态,并表现出不同的特性。

对于气体,通常其分子的热运动较强并起主导作用。气体分子在做热运动时,除了相互碰撞的瞬间,分子间几乎没有力的作用,可以认为它们在相邻两次碰撞之间的路径上做匀速直线运动,运动速率很大,例如在常温下,氧气分子的平均速率约为 $500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。气体分子在不断地发生相互碰撞,并改变着运动速率大小和运动方向。而且气体分子间的碰撞十分频繁,一个分子平均每秒钟要同其它分子发生几十亿次碰撞,导致气体分子的运动轨迹杂乱无章。气体的性质就是这种分子运动的宏观表现。例如气体的压力,就是由气体分子对器壁碰撞而引起。这种无规则的热运动,使气体分子可以自由地运动而充满容器(任何形状)的整个空间,所以气体的密度小,具有扩散性和可压缩性的显著特征。液体与固体则不同,其分子热运动较弱,分子(或离子)间的相互作用强烈占主导作用,足以克服热运动的影响,而使分子(或离子)聚集在一起。液体分子接近紧密排列,它可以在一定范围内运动,因而液体具有一定的流动性,但是不能保持一定的形状,在容器中只能聚集在其底部。固体的分子(或离子)的位置基本固定在晶格的结点上,热运动主要表现为平衡位置附近的振动,因此固体具有一定的形状。由于液体和固体分子接

近紧密排列，因此它们表现出可压缩性较小、密度较大的特性。特别是固体的可压缩性很小，常称其难压缩。

在通常距离下，物质分子间的相互作用表现为它们之间的吸引力，即吸引作用占优势。但当分子逐渐靠近时，吸引作用逐渐减弱，若分子彼此距离非常接近时，由于电子云之间以及原子核之间的相互排斥，分子间的相互作用这时就表现为排斥作用占优势。分子间的相互作用可以用兰纳德-琼斯 (Lennard-Jones) 半经验公式说明：

$$E = E_{\text{吸引}} + E_{\text{排斥}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

式中 E 为两分子间总的相互作用势能， r 为分子间的距离， A 、 B 分别为吸引和排斥作用常数，其值与物质的分子结构有关。兰纳德-琼斯公式表达了 E 与 r 的关系，它还可以图形的形式，即势能曲线来说明，如图 1-1 所示。当两个分子相距较远时，它们之间几乎没有相互作用；随着分子间距离 r 的减小，分子间作用逐渐表现为相互吸引作用，当 $r=r_0$ 时，吸引作用达到最大；若两分子进一步靠近，则排斥作用逐渐上升并占优势。对于气体，由于其分子热运动占主导，分子之间的距离较大，故分子间的相互作用较小，因而气体易于压缩或膨胀。但在一定温度下气体可以凝聚成液体和固体，这说明分子间存在相互吸引作用。液体和固体的难于压缩性，说明分子间表现出排斥作用，阻止它们互相靠近。

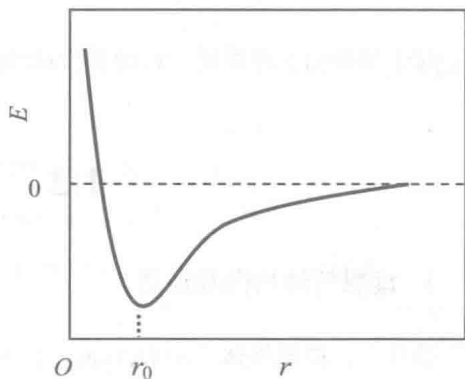


图 1-1 兰纳德-琼斯分子势能曲线

2. 气体的压力

根据压力 (pressure) 的定义，压力是作用于单位面积上的力 (即压强，通常情况下，这两个名称常混同使用)，或单位面积上单位时间内动量的变化，表示为

$$\text{压力} = \frac{\text{力}}{\text{面积}} = \frac{\text{质量} \cdot \text{加速度}}{\text{面积}} = \frac{\text{质量} \cdot \text{速度}}{\text{面积} \cdot \text{时间}} = \frac{\text{动量}}{\text{面积} \cdot \text{时间}}$$

气体所产生的压力与气体的温度和气体的体积有关。密闭容器 (体积恒定) 中的气体，由于分子的热运动，气体分子会不断地碰撞器壁，使器壁受到压力的作用。一定条件下，气体的密度越大、温度越高，气体的压力就越大。对于气体中某个分子，它与器壁的碰撞是不连续的，而且它的速度也因分子间的相互碰撞而不断地变化，所以单个分子施于器壁的压力数值是不稳定的。但是，由于气体是大量分子的集合体，大量分子的频繁碰撞使得器壁始终受到一种连续的压力，器壁所受到的压力的平均值 (即平均压力) 是一个定值，并且是宏观可测的物理量，因此压力具有统计意义。气体的压力与气体分子对器壁的碰撞次数和作用力以及气体的密度和温度有关，其数值的大小反映了气体分子的多少和分子能量的高低。对于一定量的某气体，当温度和体积一定，则压力具有稳定的数值。敞开容器中气体的压力与外界大气 (常指大气环境) 的压力相等。地面上的大气压力是由于空气受重力场作用而产生，由于大气层中空气的密度随着高度的增加而减小，所以空气稀薄处大气的压力通常较低。

在 SI 制中，压力 p 的单位是 “Pa (帕斯卡)”，1 Pa 是以 1 N 的力在 1m^2 面积上所产生的压力，即