

普通高等教育“十一五”规划教材

WULI HUAXUE

物理化学

王明德 赵翔 编著



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”规划教材

物 理 化 学

王明德 赵 翔 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书内容涵盖了物理化学基础知识的各个方面。其中包括热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、化学动力学基础、表面现象、电解质溶液和电化学。在知识点的分布和先后次序安排方面,力求突出前后内容的连贯性、系统性和严密性。在对具体内容的叙述方法上,力求通俗易懂,不拘一格。

本书适合所有需要开设物理化学课程的理工科专业使用,尤其适合非化学化工类专业使用,也可作为考研参考书使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/王明德,赵翔编著. —北京:化学工业出版社, 2008.4

普通高等教育“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-02311-7

I. 物… II. ①王…②赵… III. 物理化学-高等学校-教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 032295 号

责任编辑:刘俊之

文字编辑:刘莉珺

责任校对:宋 玮

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 22 字数 523 千字 2008 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

前 言

近十几年来,科学技术的突飞猛进尤其是互联网技术的飞速发展对人们的日常生活、生产、学习和科研不断提出许多新要求;在有限的时间里,人们需要学习和掌握的基础知识越来越多,需要开设的课程也越来越多;与此同时,为适应科技发展的要求,我国高等教育教学改革步伐也越来越快。高校需要不断合并或减少不合理的专业,并着重培养基础扎实、知识面宽、适应性强及就业门路广的新世纪复合型人才;此外,科技发展也促进了教学方法的改进,各种多媒体课件不断推陈出新,内容也日益丰富。但是,不论采用怎样的教学方法和手段,也不论其效果怎样好,都离不开体现教学内容及其基本要求的纸质知识载体——教材。物理化学是化学学科以及相关理工科专业的一门重要基础课,作为基础学科,不应拘泥于较狭窄的化学专业范围,而应满足教学改革的要求,在保证物理化学基础知识系统性的基础上,不断推出内容更丰富更具有弹性、适用范围更广的教学参考书,从而更充分地表现出物理化学对相关专业的理论指导意义。

教材是体现教学内容和基本要求的知识载体,是传授知识的基本工具,也是提高教学质量的重要保证。基于上述宗旨,本书编者将物理化学基本知识与长期教学的工作经验相融合,强调对基本理论知识的理解而淡化专业色彩;侧重于严密的逻辑思维和推理而非强调硬记;在理论联系实际和举例方面,侧重于思想方法的启迪和学习兴趣的提高,尽量避免机械式地强行灌输。书中包含大量的例题和习题(大部分习题附有参考答案),有助于读者对知识的理解和消化。书中对于超出基本要求的内容都用“*”作了标记,并对其具体内容用不同的字体印刷。这些内容在课堂教学或自学过程中,讲授与否不会对后续知识的学习和掌握产生明显的负面影响,因此使用者可根据不同情况灵活掌握。

本书是基于作者长期教学实践积累的基础上,经过反复酝酿、讨论、修改、整理后完成的。全部书稿由王明德、赵翔执笔定稿。韩世纲教授对该书初稿作了全面的审核并提出了许多宝贵意见。编者在此深表谢意。此教材以讲义的形式已连续使用了三届,编者对其中涉及的内容范围、编排次序以及叙述方法共计作了三次全方位的修订。在知识点的分布和先后次序安排方面,突出前后内容的连贯性、系统性和严密性;在对具体内容的叙述方法上,通俗易懂但不拘一格,可读性强但不影响其严密性。

此书虽经作者反复阅读和反复修订,但由于书中的公式和符号繁多,编者的水平有限,书中难免出现一些不妥之处,敬请读者给予批评指正。

编 者

2008年2月于西安交通大学

目 录

绪论	1
0.1 物理化学的研究内容	1
0.2 课程特点与学习方法	2
0.3 关于物理量的表示和运算	3
0.4 SI 单位	4
第 1 章 热力学第一定律	6
1.1 基本概念	6
1.1.1 系统与环境	6
1.1.2 热力学平衡状态	6
1.1.3 状态的描述	7
1.1.4 状态变化及其描述	7
1.1.5 状态函数及其性质	8
1.2 热力学第一定律	9
1.2.1 热和功	9
1.2.2 体积功的计算	10
1.2.3 可逆过程体积功的计算	11
1.2.4 内能与第一定律的数学式	12
1.3 等容热、等压热和焓	13
1.3.1 等容过程	13
1.3.2 等压过程	14
1.3.3 等温过程	15
1.4 焦耳实验	15
1.5 热容	16
1.5.1 定义和分类	16
1.5.2 C_p 与 C_V 的关系	17
1.5.3 纯物质的 $C_{p,m}$ 与温度的关系	18
1.6 热力学第一定律对理想气体的应用	19
1.6.1 等温过程	19
1.6.2 非等温过程	19
1.6.3 绝热可逆过程	20
* 1.6.4 多方过程	22
1.7 热化学与盖氏定律	22
1.7.1 反应进度	22

1.7.2	标准摩尔反应热效应	24
1.7.3	热化学方程式的写法	25
1.7.4	反应热效应的测定	26
1.7.5	$Q_{p,m}$ 与 $Q_{V,m}$ 的关系	26
1.8	标准摩尔反应热效应的计算	27
1.8.1	标准摩尔生成焓法	27
1.8.2	标准摩尔燃烧焓法	28
1.9	反应热效应与温度及压力的关系	30
1.9.1	$\Delta_r H_m$ 与压力的关系	30
1.9.2	$\Delta_r H_m$ 与温度的关系	31
1.9.3	相变焓	32
1.10	绝热反应	34
1.10.1	等压绝热反应	35
1.10.2	等容绝热反应	35
1.11	溶解热和稀释热	36
1.11.1	积分溶解热和积分稀释热	36
1.11.2	微分溶解热和微分稀释热	36
	习题	37
第2章	热力学第二定律	41
2.1	自发过程和平衡状态	41
2.1.1	自发过程及其特点	41
2.1.2	可逆过程与平衡状态	42
2.2	卡诺原理	43
2.2.1	卡诺热机	43
2.2.2	卡诺原理	44
2.3	熵的概念	46
2.3.1	任意可逆循环的热温商	46
2.3.2	熵的引出	47
2.3.3	任意不可逆循环的热温商	48
2.3.4	熵判据	48
2.4	熵的统计意义和规定熵	50
2.4.1	熵的统计意义	50
2.4.2	热力学第三定律和纯物质的规定熵	52
2.5	熵变的计算	53
2.5.1	简单变化	53
2.5.2	相变化	55
2.5.3	化学反应	56
2.6	亥姆霍兹函数和吉布斯函数	57
2.6.1	亥姆霍兹函数	57
2.6.2	吉布斯函数	59

2.7 热力学基本方程及其应用	61
2.7.1 热力学基本方程	61
2.7.2 麦克斯威关系式	63
2.7.3 热力学基本方程的应用	65
习题	71
第3章 多组分系统热力学	75
3.1 基本概念和组成表示法	75
3.1.1 基本概念	75
3.1.2 组成表示法	75
3.2 偏摩尔量	77
3.2.1 概念的引出	77
3.2.2 偏摩尔量的集合公式	78
3.2.3 偏摩尔量之间的关系	79
3.3 敞开相热力学基本方程和化学势概念	80
3.3.1 敞开相热力学基本方程	80
3.3.2 相变化和化学反应的平衡条件	82
3.4 纯凝聚态物质和理想气体的化学势	84
3.4.1 纯凝聚态物质的化学势	85
3.4.2 纯理想气体的化学势	85
3.4.3 理想气体混合物中各组分的化学势	86
3.5 溶液的饱和蒸气压和理想溶液	87
3.5.1 溶液的饱和蒸气压	87
3.5.2 理想溶液	88
3.5.3 理想溶液中各组分的化学势	89
3.5.4 理想溶液混合过程中态函数的变化	90
3.6 理想稀溶液和亨利定律	93
3.6.1 理想稀溶液和亨利定律	93
3.6.2 亨利常数的物理意义	95
3.6.3 理想稀溶液中各组分的化学势	96
3.6.4 使用不同浓度时溶质的化学势表达式	98
3.7 实际溶液中各组分的化学势	99
3.7.1 以理想溶液为参考	100
3.7.2 以理想稀溶液为参考	100
3.8 活度的蒸气压测定法	102
3.8.1 以拉乌尔定律为参考	103
3.8.2 以亨利定律为参考	103
* 3.8.3 不同浓标对应的活度系数不同	104
* 3.9 实际二组分溶液的理论分析	104
3.9.1 吉布斯-杜亥姆公式	104
3.9.2 杜亥姆-马居尔公式	105

3.9.3 A、B 二组分系统的气-液平衡组成	106
3.10 分配平衡	108
3.11 稀溶液的依数性	110
3.11.1 蒸气压降低	110
3.11.2 凝固点降低	111
3.11.3 沸点升高	113
3.11.4 渗透压	115
习题	118
第4章 化学平衡	122
4.1 化学反应平衡条件与化学亲和势	122
4.2 理想气体的化学平衡	123
4.2.1 化学反应的标准平衡常数	123
4.2.2 $K_p^\ominus$ 与 K_p 、 K_c 、 K_x 、 K_n 的关系	124
4.2.3 影响化学平衡的因素	126
4.3 纯凝聚态物质与理想气体之间的化学平衡	129
4.3.1 平衡常数	129
4.3.2 分解压	130
4.4 溶液中的化学平衡	131
4.4.1 标准平衡常数	131
4.4.2 理想溶液中的化学平衡	132
4.4.3 理想稀溶液中的化学平衡	132
4.4.4 多相反应平衡	133
4.5 平衡常数的计算	134
4.5.1 标准摩尔生成吉布斯函数法	134
4.5.2 标准熵法	135
4.5.3 线性组合法	136
4.5.4 水溶液中离子的标准热力学数据	137
4.6 平衡常数与温度的关系	138
4.6.1 范特霍夫方程	138
4.6.2 温度对平衡常数的影响	139
4.7 同时平衡	141
4.7.1 同时平衡	141
* 4.7.2 甲烷水蒸气转化制氢	142
* 4.7.3 反应的耦合	143
* 4.8 绝热反应	144
习题	145
第5章 相平衡	149
5.1 相律	149
5.2 克拉佩龙方程	153
5.2.1 克拉佩龙方程	153

5.2.2 克劳修斯-克拉佩龙方程	155
* 5.2.3 外压对液体饱和蒸气压的影响	157
5.3 单组分系统相图	157
5.4 二组分部分互溶双液系	159
5.4.1 水-苯酚相图	159
5.4.2 杠杆规则	162
5.5 二组分完全互溶双液系	163
5.5.1 理想溶液的压力-组成图	163
5.5.2 理想溶液的温度-组成图	164
* 5.5.3 精馏原理	166
5.5.4 A、B 二组分非理想溶液的 T - x 图	167
5.6 二组分完全不互溶双液系	169
5.7 二组分简单低共熔混合物系	169
5.7.1 二组分简单低共熔混合物系的 T - x 图	169
5.7.2 热分析法绘制相图	171
5.8 二组分连续互溶固溶体系统	172
5.8.1 固溶体的熔点介于 T_A^* 和 T_B^* 之间	172
5.8.2 具有最低熔点或最高熔点的连续互溶固溶体	174
5.9 二组分有限互溶固溶体系统	174
5.9.1 共晶型有限互溶固溶体系统	175
5.9.2 包晶型有限互溶固溶体系统	176
5.10 形成化合物的二组分凝聚物系	178
5.10.1 化合物与 A、B 二组分在固态完全不互溶	178
5.10.2 化合物与 A、B 二组分可形成有限互溶固溶体	181
5.11 三组分系统相图	181
5.11.1 三角坐标系	181
5.11.2 部分互溶系统相图	183
5.11.3 二固体盐-水系统	185
习题	187
第 6 章 化学动力学基础	192
6.1 化学反应速率	193
6.1.1 反应速率的表示方法	193
6.1.2 反应速率的实验测定	194
6.2 基元反应与质量作用定律	195
6.2.1 基元反应	195
6.2.2 质量作用定律	196
6.2.3 复杂反应	197
6.3 具有简单级数的反应	197
6.3.1 零级反应	198
6.3.2 一级反应	199

6.3.3	二级反应	200
6.4	速率方程的建立	204
6.4.1	微分法	204
6.4.2	积分法	205
6.4.3	半衰期法	206
6.5	几种典型的复杂反应	208
6.5.1	对峙反应	208
6.5.2	平行反应	209
6.5.3	连串反应	210
6.6	温度对反应速率的影响	211
6.6.1	范特霍夫经验规则	212
6.6.2	阿累尼乌斯经验公式	212
6.6.3	活化能的获得	215
6.6.4	表观活化能	216
6.7	几种反应速率的近似处理方法	217
6.7.1	选择反应速率的控制步骤	217
6.7.2	平衡态近似	218
6.7.3	稳定态近似	219
6.8	链反应	221
6.8.1	链反应	221
6.8.2	直链反应	223
6.8.3	支链反应	224
	习题	226
第7章	表面现象	231
7.1	界面张力	231
7.1.1	界面张力	231
7.1.2	影响界面张力的因素	233
7.2	表面热力学	234
7.2.1	表面热力学基本方程	234
7.2.2	热力学平衡条件	237
7.3	润湿现象	239
7.3.1	润湿	239
* 7.3.2	黏附功	240
7.4	弯曲液面下的附加压	241
7.4.1	毛细现象与弯曲液面下的附加压	241
7.4.2	附加压与液面曲率半径的关系	242
7.4.3	毛细现象的定量处理	243
7.5	蒸气压和溶解度与曲率半径的关系	244
7.5.1	饱和蒸气压与曲率半径的关系	244
7.5.2	溶解度与溶质曲率半径的关系	246

7.6	* 7.6 新相生成与介安状态	247
7.6.1	7.6.1 蒸气凝结时的临界成核半径与过饱和度的关系	247
7.6.2	7.6.2 蒸气凝结时的临界成核半径与过冷度的关系	249
7.6.3	7.6.3 液体凝固时的临界成核半径与过冷度的关系	250
7.6.4	7.6.4 过热现象	251
7.7	7.7 溶液表面的吸附	252
7.7.1	7.7.1 吉布斯吸附公式	252
7.7.2	7.7.2 溶液表面的吸附现象	255
7.8	7.8 表面活性剂	255
7.8.1	7.8.1 结构特点及其分类	255
7.8.2	7.8.2 胶束的形成	256
7.8.3	7.8.3 溶液表面吸附的朗格缪尔吸附等温式	258
7.8.4	7.8.4 表面活性剂的应用	258
	习题	260
第8章	第8章 电解质溶液	263
8.1	8.1 法拉第定律	263
8.1.1	8.1.1 几个基本概念	263
8.1.2	8.1.2 法拉第定律	264
8.2	8.2 离子的迁移数	265
8.2.1	8.2.1 迁移数	265
8.2.2	8.2.2 离子的电迁移率	266
8.2.3	8.2.3 迁移数的测定	266
8.3	8.3 电导率和离子独立运动定律	269
8.3.1	8.3.1 电导率	269
8.3.2	8.3.2 摩尔电导率	270
8.3.3	8.3.3 离子独立运动定律	271
8.4	8.4 电导率测定的应用	274
8.4.1	8.4.1 测定解离度和解离平衡常数	274
8.4.2	8.4.2 确定难溶盐的溶解度	275
8.4.3	8.4.3 电导滴定	276
8.5	8.5 强电解质溶液理论	277
8.5.1	8.5.1 溶剂的介电效应和水合作用	277
8.5.2	8.5.2 平均活度和平均活度系数	277
8.5.3	8.5.3 强电解质溶液的离子互吸理论	280
8.5.4	8.5.4 德拜-休克尔-昂萨格电导理论	282
	习题	283
第9章	第9章 电化学	286
9.1	9.1 原电池和电动势	286
9.1.1	9.1.1 几种电势	286
9.1.2	9.1.2 原电池的写法	287

9.1.3 电池反应	288
9.2 可逆电池热力学	289
9.3 可逆电动势的测定	291
9.3.1 可逆电池	291
9.3.2 韦斯顿标准电池	292
9.3.3 可逆电池电动势的测定	292
9.4 电极电势和电动势与组成的关系	294
9.4.1 标准氢电极和标准电极电势	294
9.4.2 电极电势与氧化还原性	295
9.4.3 能斯特公式	296
9.4.4 标准电动势的测定	298
9.5 原电池的设计	299
9.5.1 电极的分类	299
9.5.2 把氧化还原反应设计成原电池	302
9.5.3 将非氧化还原反应设计成原电池	303
9.5.4 设计浓差电池	304
9.6 电动势测定的应用	307
9.6.1 平均活度系数的测定	307
9.6.2 测定难溶盐的溶度积常数	308
9.6.3 测定溶液的 pH 值	309
9.6.4 电势滴定	310
* 9.6.5 电势-pH 图	312
9.7 分解电压	314
9.7.1 电极反应速率	314
9.7.2 分解电压	314
9.8 电极的极化	316
9.8.1 浓差极化	316
9.8.2 活化极化	317
9.8.3 超电势的测定	317
9.9 电解反应	319
9.9.1 电极反应	319
9.9.2 金属的电沉积	320
9.9.3 铝及铝合金的表面氧化	320
9.10 金属腐蚀与防护	321
9.10.1 金属腐蚀	321
9.10.2 影响腐蚀速率的主要因素	322
9.10.3 金属防腐蚀	323
习题	325
附录 I 25℃下部分物质的标准热力学数据	328
附录 II 25℃下部分物质的标准摩尔燃烧焓	331

附录Ⅲ	25℃下部分物质在水溶液中的标准热力学数据·····	331
附录Ⅳ	部分物质的等压摩尔热容·····	332
附录Ⅴ	部分物质的凝固点降低常数和沸点升高常数·····	334
附录Ⅵ	25℃下的标准电极电势·····	334
附录Ⅶ	原子量表·····	336
附录Ⅷ	希腊字母读音表·····	337
参考文献	·····	338

绪 论

随着时间的推移,在日常工作、学习和生活中,在各行各业各个部门,人们在适应大自然、与大自然和谐相处、提高生活质量等方面,积累的经验知识越来越多。但是仔细想想,如果只有支离破碎的经验知识,而不能用数学语言从理论高度进行归纳总结,不能用数学语言去描述千奇百怪和千变万化现象的普遍规律,科学就无从谈起,理论指导实践就是一句空话。

物理化学实为理论化学。物理化学的英文名称是 physical chemistry,它不是 physics and chemistry。它是用物理的方法和手段从理论高度研究化学现象普遍规律的一门学科。如不论是无机化学还是有机化学,都经常涉及到物质的稳定性或者活性;不论是无机化学反应还是有机化学反应,在反应过程中都涉及到能量的变化(常以反应热效应的形式表现出来),都涉及到发生反应的可能性大小,都涉及到反应进行的快慢等。其中包括许多化学现象的普遍规律。学习认识和掌握这些基本规律不仅是在化学化工领域出类拔萃、干好工作的必要条件,而且会对许多涉及化学现象的研究工作有很大帮助。另一方面,在认识和掌握这些基本规律的过程中,科学的思想方法也会得到启发和训练,结果会使人的思想更开阔、逻辑思维更严密。不论干什么工作,这种收益会自觉或不自觉地被利用。

物理化学是四大化学之一,是化学学科的一个重要的理论基础。在无机化学、有机化学和分析化学中学到的侧重于经验的基本知识的基础上,只有具备了坚实的物理化学理论基础,才能避免盲目地从经验到经验的僵局,才能站得高看得远,才能有效地用理论指导实践,才能对具体问题的认识和理解更迅速、更深刻、更切合实际,工作上才有可能取得突破性的进展与创新。

0.1 物理化学的研究内容

在无机化学和有机化学中,我们定性地了解到许多物质的特性,接触到了许多化学反应,但是仅仅知道这些,只能写出许多化学反应方程式是远远不够的。如



我们都知道,这个反应很容易逆向进行,甚至发生爆炸。可是该反应有无正向发生的可能呢?正向反应的条件是什么?要不要催化剂?反应的温度和压力应分别控制在多少?反应速率如何控制?有无爆炸的危险?

又如合成氨反应



这是合成氨工业的主反应。可是,在常温常压下把氢气和氮气混合就能反应生成氨气吗?在一定条件下把 3mol H_2 和 1mol N_2 放在一起,足够长时间后它们就能完全反应变成 2mol NH_3 吗?

还有许多类似的问题仅靠反应方程式是根本无法回答的。反应方程式的左右之所以用等号相连,原因是物质不能消灭也不能创生,在反应前后原子的种类和数目相等。由此可见,

仅仅知道一些反应方程式是远远不够的。概括起来，物理化学的研究内容主要有以下几个方面。

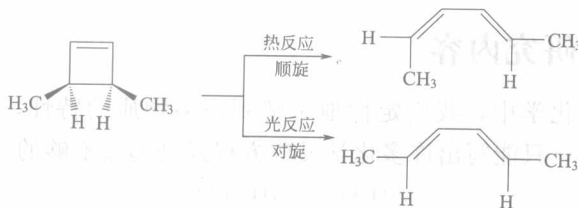
(1) 化学热力学 根据物质不灭定律写出反应方程式是比较简单的，但是一个方程式所表示的反应是否在任何条件下都能发生可就不一定了。另一方面，严格说来任何反应都不能进行完全，都存在化学平衡。那么，在一定条件下一个化学反应达到平衡时，反应物的转化率或者产物的产率是多少即最大反应限度是多少？反应限度受哪些因素影响？如何改变反应限度？这些问题在科研和生产实践中都是非常重要的。另外，即使上述问题都解决了，反应中的能量变化也是一个很现实的问题。这与能量的供给或综合利用、与大规模生产所需的配套设备、与生产成本、与生产安全等都密切相关。

反应的可能性、限度及能量变化都属于化学热力学问题。通过物理化学中热力学部分的学习，对这些问题都可以事先进行理论分析和定量计算，然后根据理论分析结果来决定对于一个反应是否有必要进行实验研究。对于一个在实验室内能够发生的反应，根据其投入产出比来判断有无放大投产的必要。

(2) 化学动力学 化学动力学主要研究化学反应速率及其受影响的因素。不同化学反应的反应速率差别悬殊，反应速率可以快至猛烈的爆炸，也可以慢至岩石的风化、煤和石油的形成等。

为何某些反应较快而另一些反应较慢？决定反应速率的根本原因是什么？一个反应从反应物到产物到底是怎样完成的？如何改变或控制一个反应的反应速率？其中存在哪些普遍规律？这些都是化学动力学将要讨论的内容。

(3) 结构化学 结构化学是物理化学的一个分支。结构化学主要是用量子力学方法讨论原子和分子的微观结构，从而阐明不同物质的宏观物理性质和化学性质与其微观结构之间的关系。如为什么烯烃比烷烃活泼？为什么己三烯比苯活泼？为什么红外光谱和紫外光谱可用于不同化学物质的分析测试？怎样对红外光谱和紫外光谱进行准确的剖析判断从而得出正确的结论？又如环丁烯衍生物在电环化反应中，为什么热反应和光反应的产物会存在顺反异构的差别？



凡此种种，这些问题只有借助于结构化学知识才能充分认识和理解，只有借助于结构化学知识才能对未知的实验现象进行合理地预测和判断，才能正确有效地指导科学研究。

0.2 课程特点与学习方法

物理化学有以下特点：第一，基本概念多而且严密，公式多而且适用条件严格；第二，其内容从前到后一环套一环，而且难度逐渐加大。这些特点在与化学热力学相关的内容中表现得尤为突出。其实，作为一个学科的基本理论，这是很自然的。

了解了该课程的学习内容和上述特点之后，我们不仅要迎难而上，而且更要讲究学习方

法和策略。只有这样,才有望达到事半功倍的学习效果。具体说来,在学习过程中应注意以下几个方面。

(1) 充分理解为上策 死记硬背要不得 虽然书中引出并编号的公式很多,但其中绝大部分都是在讨论问题的过程中为了便于理解引出的,其编号是为了便于在别处引用而给出的,真正最基本的需要牢记的公式并不多。这如同我们充分掌握了理想气体状态方程及其中各变量的物理意义以后,实际遇到的不论是等温过程、等容过程、等压过程,还是温度、压力、体积均发生变化的过程,我们都能够灵活处理,而不必花费时间去死记理想气体的等温方程、等压方程和等容方程。所以在学习过程中,对书中的内容从前到后只要求理解即可。实际上,如果真正把书中的知识都理解了,其中公式的主次地位也就清楚了,主要公式及其使用条件也就自然地记住了。

(2) 多看书,多思考,多做练习 由于该课程的理论性较强,课堂授课在注重前后内容的系统性和连贯性这个粗线条的基础上,只能讲授一些重点难点,而且对于同一个问题还可以采用多种与书中不同的方式方法去讲解。因此,课堂讲授内容是有限的。正因为这样,课后要及时地系统地看书复习。实际上,鉴于课堂授课的上述特点,即使课堂上都听懂了,课后看书未必都能完全看懂。所以在看书过程中,要多思考、多分析、多比较、多讨论。

即使课堂上都听懂了,书也看懂了,可是实际上对知识的掌握往往还不够扎实、缺乏灵活性。这种缺陷只有通过作练习才能被发现,问题的出现才会促使我们回头再看书、再思考、再讨论。只有反复进行消化吸收,才能达到充分理解、举一反三和融会贯通的目的。

0.3 关于物理量的表示和运算

任何物理量都是由两部分组成的,即数值和单位。如物理量 A 可以表示为

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

其中 $\{A\}$ 表示物理量 A 的数值,它是个纯数; $[A]$ 表示物理量 A 的单位。根据上述表示式,物理量 A 的数值可以表示为

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

把不同物理量联系在一起的关系式叫做方程式或公式。方程式可分为两种,即量方程式和数值方程式。一般作为基本理论给出的方程式都是量方程式。

如密度的表示式

$$\rho = \frac{m}{V}$$

又如理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

正因为这样,在使用方程式进行计算时也分两种不同情况。

(1) 用量方程式计算 如密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\{m\} \text{kg}}{\{V\} \text{m}^3}$ ①

又如理想气体的压力 $p = \frac{nRT}{V} = \frac{\{n\} \text{mol} \cdot \{R\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \{T\} \text{K}}{\{V\} \text{m}^3}$

① 国家标准规定,所有的物理量都用斜体字母表示,所有的单位都用正体字母表示。

(2) 用数值方程式计算 用数值方程式计算时, 方程式中只代入各个物理量的数值。

如密度 $\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = \frac{m/\text{kg}}{V/\text{m}^3}$

又如理想气体的压力 $p/\text{Pa} = \frac{n/\text{mol} \cdot R/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot T/\text{K}}{V/\text{m}^3}$

可以看出, 用量方程式计算和用数值方程式计算都比较繁琐。通常为了简单, 也可以在使用量方程式的过程中, 不列出每个物理量的单位, 而是直接给出最终结果的单位。如理想气体的压力

$$p = \frac{nRT}{V} = \underbrace{\{n\} \cdot \{R\} \cdot \{T\}}_{\text{纯数}} \text{Pa}$$

这样做的前提是最终结果采用什么单位应该很明确, 否则容易出错。因此, 按照国家标准, 在各方程式中所有的物理量都要使用 SI 单位, 那么最终得到的结果自然也就是 SI 单位了。

0.4 SI 单位

SI 单位的英文名称是 Standard International Unit, 简称为 SI 单位。

SI 单位中规定了 7 个基本物理量的单位。这 7 个基本物理量及其单位如下:

长度 m(米) 质量 kg(千克) 时间 s(秒) 电流 A(安培)

温度 K(凯尔文) 物质的量 mol(摩尔) 光强度 cd(坎德拉)

用这些规定了 SI 单位的基本物理量计算得到的其他物理量的单位也是 SI 单位。也就是说用这 7 个基本物理量的单位可以引出其他所有物理量的 SI 单位。如能量的 SI 单位是 J(焦耳)、力的 SI 单位是 N(牛顿)、压力的 SI 单位是 Pa(帕斯卡)、浓度的 SI 单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (摩尔每立方米)……

(1) 所有的物理量都要使用 SI 单位 许多单位为 J(焦耳) 的物理量, 当其值较大时, 我们也常用 kJ 表示。但是在用公式计算时, 都必须将其化为 J。如对于阿累尼乌斯公式 $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ 中活化能 E_a , 应该把以 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位的数值代入, 而不能把以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位的数值代入。又如, 对于标准平衡常数与标准摩尔反应吉布斯函数之间的关系 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 中的 $\Delta_r G_m^\ominus$, 应该把以 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位的数值代入, 而不能把以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位的数值代入。同理, 在式 $pV = nRT$ 中, 对于压力 p 只能把以 Pa 为单位的数值代入, 而不能把以 kPa 或 MPa 为单位的数值代入。另外, 使用 SI 单位时, 气体常数 R 的值只能取 8.314。

(2) 单位的写法 书写各物理量的单位时, 最好只用乘号和负指数, 而不要用除号, 否则容易出差错。如应把密度的单位写成 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 而不能写成 kg/m^3 , 摩尔熵的单位写成 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而不要写成 $\text{J}/\text{mol}/\text{K}$ 或 $\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$ 。因为这样书写时其含义模棱两可, 读者可能把它理解为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 也可能把它理解为 $\text{J}/(\text{mol}/\text{K})$ 。所以书写各物理量的单位时, 最好只用乘号和负指数, 而不要用除号。

(3) 列表和画图 在列表和画图时, 通常只需写入各物理量的数值。如对于物理量 A , 在列表和画图时, 只需写入 $\{A\}$ 即可, 在标题栏或坐标轴的名称中应写入 $A/[A]$ 而不是 A , 这样表示意味着表中所列的数据或坐标轴上的数据是物理量 A 的数值 $\{A\}$ (纯数)。以