



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



# 物理化学

(第三版)

■ 高职高专化学教材编写组 编



高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS

要兼容內

## 普通高等教育“十一五”国家级规划教材

金版，热能与动力工程教材编写组编著，机械工业出版社出版。本书共分12章，主要内容包括：热力学基础、传热学、流体力学、材料力学、机械设计基础、机械制图、电气控制与PLC、液压与气压传动、机械制造技术、机械设计、机械零件设计等。本书适用于高等职业院校、高等专科院校、成人高校、函授大学、职业院校、技师学院、职业高中、技工学校等，也可作为相关从业人员的参考书。

# 物 理 化 学

成书时间：2008年7月

传 真：(010) 82080560

邮 政 编 码：100029  
地 址：北京市西城区德胜门外大街4号

高 等 教 育 出 版 社 高 等 教 育 出 版 社 高 等 教 育 出 版 社

ISBN 978-7-04-031011-6

## 高职高专化学教材编写组 编

I · II · III · IV · V · VI · Oef · Lin · He · Zhi · Xie

中 国 图 书 出 版 稽 核 号 (2008) 第 021026 号

多处使用防伪说明：

读者负责：采用中国物品编码中心系统，每册图书封面印有以下防伪专用条形码，此条形码由 13 位数字组成，末位数为校验码。凡没有此条形码或条形码损坏者，均为盗版。消费者可到各书店购买，详情请查询中国扫黄打非网(<http://www.shdf.gov.cn>)。

反盗版短信举报：编辑短信“TB、图书名称、出版社、所在地”发送至 106505381288

8月18日新书发布热线：(010)58582300/58582301 手机：13801088188

咨询电话：800-810-0288

导：黄大林 刘国英 赵京北 钱江华

100150

网络学习平台使用说明：

网址：<http://www.jsnqsc.com> 或 <http://jsnqsc.com> 总机：010-28281000

网址：<http://ta.hep.edu.cn> 或 <http://ta.hep.edu.cn> 登录账号：请使用本书封底标签上防伪明码作为登录账号。密码：初始密码

2. 登录方式：请使用本书封底标签上防伪明码作为登录账号。密码：初始密码

3. 注意事项：

读者凭此防伪明码学习时间 50 小时，账号内时间用完后账号失效。

超过 50 小时，账号过期作废，有效使用时间截止至 2012 年 12 月 31 日。

图书馆：010-80083008 地址：北京朝阳区慈云寺东里 16 号

元 200.00 元

本 书 定 价

30.00 元

200.00 元

100150

100150

100150

高等教育出版社

同心财会 财务管理

书名：《财务管理》

## 内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书以《高职高专物理化学教学基本要求》为依据,体现了高等职业教育培养技术应用型人才的特点,理论联系实际,同时又保持了物理化学的系统性、科学性。注意把一般的科学方法及课程本身的教学方法融会贯通。本书还加强了基本知识的推陈出新,并考虑到高职高专学生的接受能力,内容精练,重点突出。

本书的主要内容有: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、化学动力学、电化学、界面现象、胶体分散系统与粗分散系统等。

本书适应于应用性、技能型人才培养的各类教育的化工、轻工、纺织、地质、选矿、冶金、石油化工等专业的“物理化学”课程教学使用,也可供相关科技人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

(见三页)

物理化学/高职高专化学教材编写组编. —3 版.  
—北京: 高等教育出版社, 2008. 6  
ISBN 978-7-04-024014-6

I. 物… II. 高… III. 物理化学—高等学校: 技术  
学校—教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 071079 号

策划编辑 周先海 责任编辑 刘佳 封面设计 王凌波 责任绘图 尹莉  
版式设计 范晓红 责任校对 殷然 责任印制 宋克学

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  
总机 010-58581000  
经 销 蓝色畅想图书发行有限公司  
印 刷 北京人卫印刷厂

购书热线 010-58581118  
免费咨询 800-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landraco.com>  
<http://www.landraco.com.cn>  
畅想教育 <http://www.widedu.com>

开 本 787×1092 1/16  
印 张 20.75  
字 数 500 000

版 次 1993 年 8 月第 1 版  
2008 年 6 月第 3 版  
印 次 2008 年 6 月第 1 次印刷  
定 价 27.80 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 24014-00

# 前言

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是在1993年出版的《物理化学》(廖雨郊主编)以及2000年出版的《物理化学》(第二版,高职高专化学教材编写组编)的基础上修订而成。

本书自第一版出版以来,特别是经过第二版的再版修订,受到了高职高专院校广大师生的普遍赞誉和欢迎。随着高职高专专业教学改革的不断深入,课程体系和教学内容都在不断发生变化。十余年来,使用本教材的许多读者给本书提出了宝贵的意见和建议。为使教材趋于完善,2006年12月,高等教育出版社启动了对四门化学教材及其实验教材的修订工作,在教育部高等学校高职高专化工技术类教学指导委员会主任委员曹克广教授、副主任委员李居参教授的主持下,对系列教材的编者队伍、任务分工、修订进度等做了详细的工作安排。

本书以《高职高专物理化学教学基本要求》为依据,体现高等职业技术教育培养技术应用型人才的特点,贯彻基本知识、基本理论、基本技能,以应用为目的,以“必需、够用”为度的原则。面对科学技术的迅猛发展,学生的知识结构必须加以调整,课程的教学内容、教学体系、教学手段亦应随之更新。因此,本书在修订时,对各章的布局、内容的选择较第二版有一定程度的变动。

本书前三章为热力学基础原理,第七章为动力学基础原理,第四、五、六章为热力学基础原理的实际应用,最后三章为扩展应用。各章中标有“\*”的部分节次为超出课程教学基本要求或适用于不同专业的教学内容,各校在教学过程中可根据具体情况加以取舍。不同的学校、不同的专业可以各取所需,组成满足不同需求的教学方案。

根据广大读者的意见,本书第三版对电化学部分作了一定程度的变动。在每一章前增加了知识目标和能力目标,以及每章的重点和难点,以便学生自学。

本书由徐瑞云(上海应用技术学院)和张宏(四川化工职业技术学院)主编,杨宗伟(四川化工职业技术学院)和赵红霞(吉林工业职业技术学院)副主编。杨宗伟主持修订了第二章和第三章,赵红霞主持修订了第四章和第五章,张宏主持修订了第一章、第七章和第八章,徐瑞云主持修订了绪论、第六章、第九章和第十章,全书由徐瑞云统稿。

本书承蒙华东理工大学黑恩成和山东铝业职业学院傅佃亮审阅,在此表示衷心感谢。

本书不妥之处在所难免,诚请有关专家、教师及广大读者赐教。

修订者

2008年4月

# 第一版前言

本书是根据国家教委组织制订的《高等学校工程专科物理化学课程教学基本要求》编写的。本书力求体现高等工程专科教育培养技术应用性人才的特点,以教学基本要求为依据,贯彻基础理论,基本知识和基本技能以应用为目的,以“必需、够用”为度,以及掌握概念,强化应用的原则来组织教材的内容和结构。本书适用于高等工程专科各专业。为了适应不同专业的需要,增编有“\*”标记的内容,可供自行取舍。每章末编有一定数量的思考题和习题。全书共分9章,由上海化学工业专科学校蔡福安编写气体、热力学第一定律和热力学第二定律三章;由上海纺织工业专科学校黄汉平编写溶液、表面现象与胶体和化学动力学三章;由长沙有色金属专科学校廖雨郊编写化学平衡、相平衡和电化学三章。由廖雨郊统稿。

全书由华东化工学院刘国杰教授主审,参加审稿会议的有辽宁石油化工专科学校王魁、本溪冶金专科学校唐景和、上海冶金专科学校陈善湘和上海轻工业专科学校张秀珠等同志。编者对他们所提出的宝贵意见,以及为本书作了许多工作的王蕙焯同志和支持本书编写工作的同志致以深切的谢意。

限于编者的水平,书中难免有不足之处或错误,欢迎读者批评指正。

编 者  
1992年3月

# 第二版前言

本书是在第一版的基础上,按照1996年审定的《高等学校工程专科物理化学课程教学基本要求》,并参照1999年制定的《高职高专物理化学课程教学基本要求(初稿)》修订的,充分体现了高等工程专科教育和高等职业技术教育培养技术应用性人才的特点,贯彻基本知识、基本理论、基本技能以应用为目的,以“必需、够用”为度的原则;同时,考虑到现代科学技术迅猛发展,人类社会正面临知识经济的时代,为适应这一新的发展形势,学生的知识结构必须加以调整,课程的教学内容、教学体系、教学手段亦应随之更新。因此,本书在修订时,我们对各章的布局、内容的选择与处理,以及为更方便地与现代化的教学手段相配合等方面较之第一版都作了大幅度的变动:

1. 着重精简了热力学基础理论中某些传统内容,强化了热力学基础理论在相关章、节中的应用。
2. 适当加深和拓宽了界面现象及胶体分散系统与粗分散系统的内容,并将其各自独立成章。
3. 扭转了以往许多物理化学教材中重视电化学系统热力学而轻视电化学系统动力学的倾向,适当加强了电化学系统动力学的讨论。
4. 与化学系列课中的其他课程做了内容分工和协调,不再出现化学系列课之间不必要的重复。
5. 力求处理好课程教学的基本要求与学科领域新发展的关系,在着力突出基本要求的同时,特别注意物理概念的更新,并加强对学生进行科学方法的训练。
6. 参照《中华人民共和国国家标准(量和单位)》(GB3100~3102—93),对全书涉及的物理量的名称、定义、符号、单位以及公式、图、表的表述和量方程的运算规则等进行了全面的更新和统一。
7. 在概论中编写了一节“物理化学的量和单位”,以帮助教师全面、正确掌握《中华人民共和国国家标准(量和单位)》(GB3100~3102—93)。
8. 增加了附录的内容、符号表、名词索引、自测题及习题答案,使全书更符合作为一本教科书的要求。
9. 为适应教学手段的改革与更新,我们建议有条件的学校(设有多媒体多功能教室)可采用CAI教学软件,把多媒体技术应用于物理化学课堂教学的全过程,从而可显著地提高教学效率和增强教学效果。
10. 各章中标有“\*”的部分为超出课程教学基本要求或适用于不同专业的教学内容,各校在教学过程中可根据具体情况加以取舍。

这次修订工作是由教育部高等学校工程专科化学课程教学指导委员会组织进行的。特约傅玉普教授(大连理工大学)主持修订工作。各章执笔者:概论、第七、八章及附录为傅玉普;第一、二、三、四章为伍章生(湖南轻工业高等专科学校);第五、六、九、十章为徐瑞云(上海化工高等专科学校),全书由傅玉普统一定稿。

书稿承蒙天津大学宋世模教授及哈尔滨理工大学高等职业技术学院刘春清老师审阅,在此表示衷心感谢。

修订版不妥之处在所难免,诚请有关专家、教师及广大读者赐教。

# 本书所用符号

## (一) 主要物理量符号

### 拉丁文字母

$A$	亥姆霍兹函数, 截面、接触面、界面面积
$A_r$	相对原子质量
$a$	活度, 范德华参量
$B$	维里系数
$b$	质量摩尔浓度, 范德华参量, 吸附平衡常数
$C$	热容, 组分分数
$c_B$	$B$ 的物质的量浓度
$D$	扩散系数, 切变速度
$d$	直径
$E$	能量, 活化能, 电极电势
$E$	电池电动势
$e$	元电荷
$F$	自由度数, 法拉第常数
$f$	自由度数, 活度因子
$G$	吉布斯函数, 电导
$g$	重力加速度
$H$	焓
$h$	普朗克常量, 高度
$I$	电流强度, 离子强度, 光强度
$J$	分压商
$j$	电流密度
$K$	平衡常数, 电导池常数
$K^\ominus$	标准平衡常数
$K_f$	熔点降低系数
$K_b$	沸点升高系数
$k$	玻耳兹曼常数, 反应速率系数, 亨利系数, 吸附速率系数
$k_0$	指[数]前参量
$L$	阿伏加德罗常数, 长度

态固	气	更重, 重铬酸, 重铬酸钾, 重晶石
真重	de	净重
蒸气	evap	率导电性
半升	dm <sup>3</sup>	过热
盛着	T	误差校正, 量测合性, 热学的
升华品	subl	率吸热, 热量计算出
腊学式数据	U	寅斯立列
升方, 热蒸	qvap	率表计, 蜡油及蜡
妙生量的质膜	Y	式阻尼壳, 通透性
Y 质膜	Y	中等, 中等, 中等
Y 质膜	S	同上
A 退避	(A)	同上
红黄膜	(B)	率膨胀
更浓量的质膜	(G)	Q 热量, 电荷量
补品	(H)	R 摩尔气体常数, 电阻
更浓量的质膜	(L)	r 半径, 距离, 摩尔比
补品	(M)	S 熵, 物种数
更浓量的质膜	(N)	s 补展系数
补品	(O)	T 热力学温度
更浓量的质膜	(P)	t 摄氏温度, 时间, 迁移数
补品	(Q)	U 热力学能, 能量
更浓量的质膜	(R)	u 离子电迁移率
补品	(S)	u <sub>r</sub> 相对速率
更浓量的质膜	(T)	V 体积
更浓量的质膜	(U)	v 速度
补品	(V)	W 功
更浓量的质膜	(W)	w 质量分数
补品	(X)	x 摩尔分数, 转化率
更浓量的质膜	(Y)	z 电荷数
补品	(Z)	y 摩尔分数(气相)
更浓量的质膜	(A)	Z 压缩因子, 碰撞数, 离子价数
希腊文字母		希腊字母
$\alpha$	反应级数, 解离度	α 反应级数
$\alpha$	相	α 相
$\beta$	反应级数	β 反应级数
$\beta$	相	β 相
$\Gamma$	表面过剩物质的量, 吸附量	Γ 表面过剩物质的量, 吸附量

## II | 本书所用符号

$\gamma$	活度因子, 相	m 摩尔
$\delta$	距离, 厚度	n 核
$\epsilon$	能量, 介电常数	p 等压
$\zeta$	动电电势	r 反应, 可逆, 对比, 相对, 半径
$\eta$	黏度, 超电势	S 等熵
$\theta$	覆盖度, 接触角, 散射角, 角度	s 固态
$\kappa$	电导率	su 环境
$\Lambda_m$	摩尔电导率	sys 系统
$\lambda$	波长	sub 升华
$\mu$	化学势, 折合质量, 焦汤系数	T 等温
$\nu$	化学计量数, 频率	trs 晶形转化
$\xi$	反应进度	U 等热力学能
$\dot{\xi}$	化学反应转化速率	V 等容
$\Pi$	渗透压, 表面压力	vap 蒸发, 汽化
$\rho$	体积质量, 电阻率	x 物质的量分数
$\sigma$	表面张力, 面积, 碰撞截面	Y 物质 Y
$\tau$	时间	Z 物质 Z
$v$	反应速率	
$\varphi$	体积分数, 逸度因子, 渗透因子, 角度, 电势	
$\phi$	量子效率, 相数	
$\Omega$	系统总微态数	
(二) 符号的上标		
*	纯物质	(A) 物质 A
$\ominus$	标准态	(B) 物质 B
$\ddagger$	活化态, 过渡态	(c) 物质的量浓度
(三) 符号的下标		
A	物质 A	(g) 气体
aq	水溶液	(l) 液体
B	物质 B, 偏摩尔	(s) 固体
b	沸腾	(cr) 晶体
c	燃烧, 临界态	(gm) 气体混合物
d	分解, 扩散	(pgm) 理想气体混合物
e	电子	(T) 热力学温度
eq	平衡	(x) 物质的量分数
f	生成	(Y) 物质 Y
fus	熔化	(Z) 物质 Z
g	气态	( $\alpha$ ) 相
H	等焓	( $\beta$ ) 相
l	液态	
m	质量	
(四) 符号的侧标		
		def 定义, 如 $a \stackrel{\text{def}}{=} b$ , $a$ 以 $b$ 为定义
		$\langle \rangle$ 平均值
		d 微分
		$\partial$ 偏微分
		$\Delta$ 有限增量
(五) 数学符号		

$\int$	积分
$\approx$	约等于
$\propto$	正比于
$\rightarrow$	趋近于
$\sum_{i=1}^n a_i = a_1 + a_2 + \dots + a_n$	
$\prod_{i=1}^n a_i = a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_n$	
$\Delta x$	$x$ 的有限增量
$\delta f$	$f$ 的无限小量
$\ln$	自然对数
$\lg$	以 10 为底对数

$\exp(x) = e^x$
$\lim$ 极限
$\Rightarrow$ 推断
$\neq$ 不等号
$\leq$ 小于或等于(不用 $\leq$ )
$\geq$ 大于或等于(不用 $\geq$ )
$\gg$ 远大于
$\ll$ 远小于
$\max$ 最大
$\min$ 最小
$ a $ $a$ 的绝对值或 $a$ 的模
$\infty$ 无穷[大]或无限[大]

# 目 录

绪论	1	3.6 亥姆霍兹函数	78
<b>第一章 气体的 pVT 性质</b>	4	3.7 吉布斯函数	80
1.1 理想气体的状态方程	4	3.8 热力学函数基本关系式	84
1.2 理想气体混合物的分压定律与分体积定律	7	3.9 纯物质的两相平衡	89
1.3 真实气体与范德华方程	11	思考题	92
1.4 气体的液化与液体的饱和蒸气压	14	习题	93
* 1.5 对应状态原理与压缩因子图	17	自测题	96
思考题	20	<b>第四章 多组分系统热力学</b>	98
习题	20	4.1 多组分系统	99
自测题	21	4.2 偏摩尔量	100
<b>第二章 热力学第一定律</b>	22	4.3 化学势	101
2.1 热力学基本概念	22	4.4 气体的化学势及逸度	103
2.2 热力学第一定律	28	4.5 拉乌尔定律与亨利定律	105
2.3 焓	33	4.6 理想液态混合物	107
2.4 热容	34	4.7 理想稀溶液	109
2.5 理想气体的热力学能与焓	37	4.8 理想稀溶液的依数性	110
2.6 相变焓	43	4.9 分配定律	113
2.7 化学反应的摩尔焓[变]	45	思考题	114
2.8 焦耳-汤姆孙效应	54	习题	115
思考题	55	自测题	116
习题	56	<b>第五章 化学平衡</b>	118
自测题	60	5.1 化学反应的等温方程	118
<b>第三章 热力学第二定律</b>	62	5.2 理想气体反应的标准平衡常数	121
3.1 热力学第二定律	62	5.3 化学反应标准平衡常数的计算	122
3.2 卡诺循环和卡诺定理	64	5.4 化学反应标准平衡常数与温度的关系	124
3.3 熵增加原理	66	5.5 各种因素对化学平衡的影响	126
3.4 熵变的计算	70	5.6 理想气体与纯固体(纯液体)	128
3.5 热力学第三定律	75		

反应的平衡 .....	129	8.4 可逆电池及其电动势的测定 .....	219
* 5.7 真实气体反应的平衡 .....	131	8.5 电化学系统热力学 .....	222
思考题 .....	133	8.6 电极电势和液体接界电势 .....	225
习题 .....	133	8.7 电极的种类 .....	229
自测题 .....	137	8.8 电动势测定的应用 .....	232
<b>第六章 相平衡 .....</b>	<b>139</b>	8.9 分解电压 .....	236
6.1 相律 .....	140	8.10 极化作用 .....	237
6.2 单组分系统相图 .....	143	8.11 电解时的电极反应 .....	240
6.3 二组分液态完全互溶系统的气液平衡相图 .....	144	* 8.12 原电池设计举例 .....	241
6.4 二组分液态完全不互溶系统的气液平衡相图 .....	151	思考题 .....	243
6.5 二组分液态部分互溶系统的液液平衡及气液平衡相图 .....	153	习题 .....	243
6.6 二组分固态完全不互溶系统的液固平衡相图 .....	154	自测题 .....	247
* 6.7 二组分固态完全互溶及部分互溶系统的液固平衡相图 .....	158	<b>第九章 界面现象 .....</b>	<b>249</b>
* 6.8 三组分系统相图 .....	160	9.1 界面现象研究的内容 .....	249
思考题 .....	163	9.2 表面张力与单位表面吉布斯函数 .....	251
习题 .....	163	9.3 液体的界面现象 .....	254
自测题 .....	166	* 9.4 新相生成与亚稳状态 .....	258
<b>第七章 化学动力学 .....</b>	<b>168</b>	9.5 溶液界面上的吸附 .....	259
7.1 化学反应速率的定义 .....	169	9.6 固体表面对气体的吸附 .....	263
7.2 反应速率与浓度的关系 .....	170	思考题 .....	267
7.3 反应速率方程的建立方法 .....	179	习题 .....	268
7.4 反应机理及基元反应 .....	183	自测题 .....	270
7.5 反应速率与温度的关系 .....	184	<b>第十章 胶体分散系统与粗分散系统 .....</b>	<b>273</b>
7.6 复合反应动力学 .....	190	10.1 胶体分散系统与粗分散系统研究的内容 .....	273
* 7.7 链反应 .....	195	10.2 溶胶的制备与纯化 .....	275
思考题 .....	199	10.3 溶胶的性质 .....	276
习题 .....	200	* 10.4 溶胶的稳定性 .....	282
自测题 .....	206	10.5 溶胶的聚沉 .....	284
<b>第八章 电化学 .....</b>	<b>208</b>	10.6 高分子溶液 .....	285
8.1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律 .....	208	10.7 粗分散系统 .....	289
8.2 离子的迁移数 .....	210	思考题 .....	291
8.3 电导、电导率和摩尔电导率 .....	214	习题 .....	291
自测题 .....	214	自测题 .....	292
<b>附录 .....</b>	<b>294</b>	<b>附录 I 基本物理常量 .....</b>	<b>294</b>
<b>附录 II 用于计算摩尔质量的相对 .....</b>	<b>294</b>	<b>附录 III 用于计算摩尔质量的相对 .....</b>	<b>294</b>

附录 III	原子质量	294	附录 V	某些有机化合物的标准摩尔 燃烧焓(25 °C)	306
附录 III	拉丁文字母及希腊文字 母表	296	名词索引	307	
附录 IV	物质的标准摩尔生成焓、标 准摩尔生成吉布斯函数、 标准摩尔熵和标准摩尔热容 (100 kPa)	298	参考书目	314	

# 绪论

物理化学是研究物质的物理性质和化学性质以及它们之间相互关系的科学。它是一门既具有自然科学属性又具有社会科学属性的边缘学科。物理化学的研究对象是物质的微观结构、分子运动、原子间的作用力、分子间的作用力、分子与分子之间的相互作用等。物理化学的研究方法主要是实验法、理论计算法、计算机模拟法等。

物理化学的基本内容包括：化学热力学、量子化学、统计热力学和化学动力学等。但就内容范畴及研究方法来说，可以概括为以下几个主要方面。

## 1. 化学热力学

化学热力学研究的对象是由大量粒子（原子、分子或离子）组成的宏观物质系统。它主要以热力学第一、第二定律为理论基础，引出或定义了系统的热力学能( $U$ )、焓( $H$ )、熵( $S$ )、亥姆霍兹函数( $A$ )、吉布斯函数( $G$ )，再加上可由实验直接测定的系统的压力( $p$ )、体积( $V$ )、温度( $T$ )等热力学参量共八个最基本的热力学函数。应用演绎法，经过逻辑推理，导出一系列的热力学公式及结论（作为热力学基础）。而将这些公式或结论应用于物质系统的  $p, V, T$  变化、相变化（物质的聚集态变化）、化学变化等物质系统的变化过程，解决这些变化过程的能量效应（功与热）和变化过程的方向与限度等问题，亦即研究解决有关物质系统的热力学平衡的规律（构成化学热力学）。人类有史以来，就有了“冷”与“热”的直觉，但对“热”的本质的认识始于 19 世纪中叶，在对热与功相互转换的研究中，才对热有了正确的认识，其中迈耶(Mayer J R) 和焦耳(Joule J P) 的实验工作(1840—1848 年)为此作出了贡献，从而为能量守恒定律即热力学第一定律的实质的认识奠定了实验基础。此外，19 世纪初叶蒸汽机已在工业中得到广泛应用，1824 年法国青年工程师卡诺(Carnot S)设计了一部理想热机，研究了热机效率即热转化为功的效率问题，为热力学第二定律的建立奠定了实验基础。此后(1850—1851 年)克劳修斯(Clausius R J E)和开尔文(Kelvin L)分别对热力学第二定律作出了经典表述；1876 年吉布斯(Gibbs J W)推导出相律，奠定了多相系统的热力学理论基础；1884 年范特荷夫(van't Hoff J H)创立了稀溶液理论并在化学平衡原理方面作出贡献；1906 年能斯特(Nernst W)发现了热定理进而建立了热力学第三定律。至此已形成了系统的热力学理论。进入 20 世纪以来，化学热力学已发展得十分成熟并在化工生产中得到了广泛应用。如有关酸、碱、盐生产的基础化学工业以及大规模的合成氨工业、石油化工工业、煤化工工业、精细化工工业、高分子化工工业等的工艺原理，如原料的精制、反应条件的确定、产品的分离等无不涉及化学热力学的理论。20 世纪 60 年代以来，由于计算机技术的发展为热力学数据库的建立以及复杂的热力学计算提供了极为有利的工具，并为热力学的更为广泛的应用创造了条件。

## 2. 量子化学

量子力学研究的对象是由个别的电子和原子核组成的微观系统，研究这种微观系统的运动状态（包括在指定空间的不同区域内粒子出现的概率以及它的运动的能级）。实践证明，对微观粒子的运动状态的描述不能用经典力学（牛顿力学），经典力学的理论对这种系统是无能为力的，这是由微观粒子的运动特征所决定的。微观粒子运动的三个主要特征是能量量子化、波粒二象性和不确定关系。这些事实决定了电子等微观粒子的运动不服从经典力学规律，它所遵从的力

学规律构成了量子力学。

在量子力学中用数学复函数  $\Psi$  描述一个微观系统的运动状态,  $\Psi$  叫含时波函数, 它是坐标和时间的函数, 满足含时薛定谔方程。解薛定谔方程, 可以得到波函数  $\Psi$  的具体形式及微观粒子运动的允许能级。玻恩(Born)假定,  $|\Psi|^2$  表示时间  $t$  时粒子在空间位置  $(x, y, z)$  附近的微体积元  $d\tau = dx dy dz$  内的概率密度。

将量子力学原理应用于化学形成量子化学。量子化学探求原子结构、分子结构, 从而揭示化学键的本质, 阐明波谱原理, 了解物质的性质与其结构的内在关系。

### 3. 统计热力学

统计热力学就其研究的对象来说与热力学是一样的, 也是研究由大量微观粒子(原子、分子、离子等)组成的宏观系统。统计热力学认为, 宏观系统的性质必决定于它的微观组成、粒子的微观结构和微观运动状态, 宏观系统的性质所反映的必定是大量微观粒子的集体行为, 因而可以用统计学原理, 利用粒子的微观量求大量粒子的统计平均值进而推求宏观系统的性质。

统计热力学通过粒子的配分函数  $q$  把粒子的微观性质与系统的宏观性质联系起来, 用以阐述宏观系统的平衡规律以及有关传递过程的规律。

### 4. 化学动力学

化学动力学主要研究各种因素, 包括浓度、温度、催化剂、溶剂、光、电等对化学反应速率影响的规律及反应机理。

如前所述, 化学热力学是研究物质变化过程的能量效应及过程的方向与限度; 它不研究完成该过程所需要的时间及实现这一过程的具体步骤, 即不研究有关速率的规律; 而解决这后一问题的科学, 则称为化学动力学。所以, 可以概括为: 化学热力学是解决物质变化过程的可能性, 而化学动力学则是解决如何把这种可能性变为现实性的科学。一个化学制品的生产, 必须从化学热力学原理及化学动力学原理两方面考虑, 才能全面地确定生产的工艺路线和进行反应器的选型与设计。

化学动力学的研究始于 19 世纪后半叶。19 世纪 60 年代, 古德堡(Guldberg)和瓦格(Waage)首先提出浓度对反应速率影响的规律——质量作用定律; 1889 年阿伦尼乌斯(Arrhenius)提出活化分子和活化能的概念及著名的温度对反应速率影响规律的阿伦尼乌斯方程, 从而构成了宏观反应动力学的内容。这期间, 化学动力学规律的研究主要依靠实验结果。20 世纪初化学动力学的研究开始深入微观领域, 1916—1918 年, 路易斯(Lewis W C M)提出了关于基元反应的速率理论——简单碰撞理论; 1930—1935 年, 在量子力学建立之后, 艾琳(Eyring H)、鲍兰义(Polanyi M)等提出了基元反应的活化络合物理论(也称为过渡状态理论), 试图利用反应物分子的微观性质从理论上直接计算反应速率。20 世纪 60 年代, 由于计算机技术的发展以及分子束实验技术的开发, 把反应速率理论的研究推向分子水平, 发展成为微观反应动力学(或叫分子反应动态学)。但总的来说, 化学动力学理论的发展与解决实际问题的需要仍有较大的差距, 远不如热力学理论那样成熟, 有待进一步的发展。

### 5. 界面现象与分散性质

物质在通常条件下, 以气、液、固等聚集状态存在。当两种或两种以上聚集态共存时, 则在不同聚集态(相)间形成界面层, 它是在两相之间形成的厚度约为几个分子大小的一薄层。由于界面上不对称力场的存在, 产生了与本体相不同的许多新的性质——界面性质。若将物质分散

成细小微粒构成高度分散的物质系统或将一种物质分散在另一种物质之中形成非均相的分散系统，则会产生许多界面现象。如日常生活中我们接触到的晨光、夕霞，彩虹、闪电，乌云、白雾，雨露、冰雹，蓝天、碧海，冰山、雪地，沙漠、草原，黄水、绿洲等自然现象和景观，以及生产实践和科学实验中常遇到的纺织品的染色、防止粉尘爆炸、灌水采油、浮选矿石、防毒面具防毒、固体催化剂加速反应、隐形飞机表层的纳米材料涂层、分子筛和膜分离技术等等，这些应用技术都与界面性质及分散性质有关。总之，有关界面性质和分散性质的理论与实践被广泛地应用于石油工业、化学工业、轻工业、农业、农学、医学、生物学、催化化学、海洋学、水利学、矿冶以及环境科学等多种领域。

现代物理化学发展的新动向、新趋势集中表现在：从平衡态向非平衡态，从静态向动态，从宏观向微观，从体相向表面相，从线性向非线性，从纳秒向飞秒发展，并在材料技术、能源技术、生物技术、海洋技术、空间技术、信息技术、生态环境技术等领域中显示出靓丽的应用前景。

学习物理化学时，不但要学好物理化学的基本内容，即掌握必要的物理化学基本知识，而且还要注意方法的学习并积极参与实践。可以说

$$\text{知识} + \text{方法} + \text{实践} = \text{创新能力}$$

无知便无能，但有知不一定有能，只有把知识与方法相结合才会培养创造能力。

## 第五章 物质的聚集状态

### 液体聚集状态

液体聚集状态是指液体分子间作用力强弱程度的分类。液体分子间作用力强，分子间吸引力大，分子间排斥力小，分子运动受限制，液体呈粘稠状，流动性差，称为浓液体；液体分子间作用力弱，分子间吸引力小，分子间排斥力大，分子运动自由，液体呈流动状态，流动性好，称为稀液体。液体聚集状态的分类是根据液体分子间作用力的强弱程度来划分的，而不是根据液体的物理性质或化学性质来划分的。液体聚集状态的分类是根据液体分子间作用力的强弱程度来划分的，而不是根据液体的物理性质或化学性质来划分的。

# 第一章 气体的 pVT 性质

## 学习目标

→ 知识目标

- 掌握理想气体状态方程和混合气体的性质；
- 了解实际气体的状态方程；
- 了解实际气体的液化和临界性质；
- 了解对应状态原理。

→ 能力目标

- 能够正确使用分压定律、分体积定律；
- 会使用压缩因子图。

→ 重点：理想气体的实际应用。

→ 难点：实际气体的液化和对应状态原理。

## 1.1 理想气体的状态方程

### 1. 物质的聚集状态

人类赖以生存的世界是一个由大量分子、原子等微观粒子聚集而成的物质世界。在通常情况下，物质的聚集状态为气体、液体和固体，分别用符号 g, l, s 表示。其中，气体是物理化学研究的重要物质对象之一，而且在研究液体和固体所服从的规律时也往往借助于它们与气体的关系进行研究。因此，气体在物理化学中占有重要地位。

气体有各种各样的性质。对一定量的纯气体，压力、温度和体积是三个最基本的性质。对于气体混合物，基本性质还应包括组成。这些基本性质可以直接测定，常作为控制化工过程的主要指标和研究其他性质的基础。

由于分子的热运动，气体分子不断地与容器壁碰撞，对器壁产生作用力。单位面积器壁上所受的力称为压力，用符号  $p$  表示。压力是大量气体分子对器壁碰撞的宏观表现，其法定计量单位<sup>①</sup>是 Pa(帕斯卡)。以前人们习惯用 atm(大气压)作压力单位， $1 \text{ atm} = 101\ 325 \text{ Pa}$ 。

气体的体积即它们所占空间的大小，用符号  $V$  表示。由于气体能充满整个容器，所以气体

<sup>①</sup> 以下本书把“法定计量单位”简称为“单位”。