



普通高等教育材料科学与工程“十二五”规划教材

# 材料物理化学

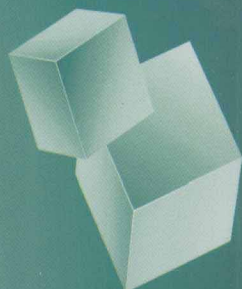
## Physical Chemistry in Materials

吴 镝 王 雄 主编  
石晓琴 刘和义 谈华平 编



国防工业出版社

National Defense Industry Press



## 内 容 简 介

本书为普通高等院校“十二五”规划教材。

第1章介绍材料研究对象,第2、3章介绍热力学的3个基本定律,第4章~第6章介绍了相与组分对系统化学势、相平衡和化学平衡的影响,第7章~第10章分别介绍电化学、动力学、表面与胶体化学。

书中包括大量供学生思考的问题,安排了一定的计算题。

本书可以作为高等院校材料科学与工程专业“材料物理化学”、“物理化学”、“材料热力学”的教材或教学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料物理化学/吴镛,王雄主编. —北京:国防工业出版社,2012.9

普通高等教育材料科学与工程“十二五”规划教材  
ISBN 978-7-118-08354-5

I. ①材… II. ①吴… ②王… III. ①材料科学—物理化学—高等学校—教材 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 218729 号

※

国防工业出版社出版发行  
(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)  
北京奥鑫印刷厂印刷  
新华书店经售

\*

开本 787×1092 1/16 印张 22½ 字数 507 千字  
2012 年 9 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 42.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

普通高等教育材料科学与工程“十二五”规划教材  
编 委 会

主任委员 朱运田

副主任委员 崔 崇 吴 鏊

委 员 (按姓氏拼音排序)

陈 光 丁锡锋 杜宇雷 黄洁雯

刘 瑛 王 雄 熊党生 颜银标

杨 森 张新平 赵 军 赵永好

朱和国 邹友生

# 代 序

学科基础课的重要性是不言而喻的。材料学科的基础课包括(材料)物理化学、材料科学基础、材料物理基础、材料物理性能、材料力学性能、固态相变、传输原理、材料分析方法等,其中(材料)物理化学、材料科学基础、材料物理基础(简称“三基”)是材料学科基础课群中的基础,因此最为重要。如何进一步强化“三基”,提升教学效果,完成它们的教育使命,既是重要的教学任务,也关乎材料学科建设,因为在西方发达国家,课程建设与教学改革本身就是学科建设的重要组成部分。

## 一、历史回顾

为了更加清晰地了解“三基”的现状,需要简要回顾它们的“形核与长大”过程。从发展历史看,材料学科源于传统的金属材料、陶瓷材料、高分子材料专业。在加强基础、拓宽专业的教育理念下,逐步融合成为材料科学与工程一级学科。因此,材料学科的基础课自然而然地选取了它们的“公因子”,如物理化学就是这三个专业的公共基础课,而材料科学基础则脱胎于经典的金属学,以金属学的结构框架为基,进一步融合了陶瓷与高分子。至于材料物理基础,则是由于现代材料研究以物理性能为主要诉求,故作为物理性能基础的固体物理在加以改造后变为材料物理基础,以弥补材料科学基础仅关照材料力学性能的缺陷。从时间上看,“三基”的发展历程都不长,其中较为成熟的材料科学基础,也不过十几年,以清华大学潘金生于1998年出版的《材料科学基础》教材为标志;而材料物理基础约为10年。至于材料物理化学,由于其内涵相对于传统的物理化学有明显变化,会在后面专门讨论。因此,“三基”都应该算是比较“年轻”的课程,其历史远不能与无机化学、化工原理、理论力学、机械原理、电工学、电磁场理论、信号与系统、控制理论等发展了几十甚至上百年的工科基础课相比。

历史的短暂与“形核”时拿来主义的操作策略,使得“三基”一方面迅速支撑起材料学科的知识主干,满足了学科发展初级阶段对理论知识的需求,但另一方面也带来了一些深层次问题。

## 二、面临的问题

### 1. 物理化学的对象与过程存在偏差

对于材料学科而言,以热力学第一、第二定律为基础的经典物理化学,本来不应该存在问题,但实际情况却不尽然。现行的物理化学由于归属化工学科,因此课程体系中带有明显的化工特征。例如,绝大多数物理化学教材以气体为主要物质对象,同时特别重视化学反应。这些侧重对于化工学科是合情合理的,但对凝聚态为主要物质对象,且更为重视相变过程的材料学科,就暴露出理论与应用的双重问题。首先说应用问题,以相图一章为例,现行物理化学都是以气液相图为重点,而对更为丰富多彩、情况更为复杂的凝聚态相图则较少涉及;再如动力学部分,现行物理化学主要介绍化学反应的动力学,而且是气相

化学反应,但就是没有与相变有关、主要研究凝聚态的动力学。不难看出,现行物理化学应该称为化工物理化学,而材料学科需要的是材料物理化学。再说理论体系上的问题,物质对象由气体转移到凝聚态,会带来理论体系不小的变化,因为凝聚态具备一系列不同于气体的特殊性,特别是它对于常压的不敏感,使得通常具有二元函数性质的热力学量(如内能、焓、熵、自由能)变为一元函数,从而使理论大为简化,这对知识体系复杂、公式众多的物理化学意义重大。

综上所述,物理化学既是经典(古老)的课程,也是非常年轻的课程,其经典体现在化工物理化学,而年轻体现在材料物理化学,因为迄今为止还没有一部真正意义上的材料物理化学教材。

## 2. 材料科学基础面临融合的困难

尽管材料科学基础相对比较成熟,但脱胎于金属学的材料科学基础也面临两个方面的问题。首先,当金属知识扩大到陶瓷,特别是高分子时,由于高分子的结合键分原子键与分子键两个层次,而金属与陶瓷的结合键都是原子(离子)层次的,故带来一些根本性的差异,具体就是高分子材料中熵的作用很大,而金属与陶瓷主要受结合能影响,所以这两类材料的结构与性质,无论在特点和分析方法上,都有很大差异,造成融合的困难。在教学中实践中,虽然三种材料的知识都编入了材料科学基础,但高分子与另外两种材料形同陌路而难以融会贯通。其次,近年来一些教材把能带理论等属于固体物理的知识也纳入其中,但由于传统金属学以弹性力学和热力学为基础,而能带理论以量子力学与统计物理学为基础,两者相去甚远。同时,金属学以原子为最基本的物质层次,且对于原子的认识是几何钢球,而固体物理则以电子、离子、声子等量子为基本物质层次,这就使问题进一步加重。从实际效果看,材料科学基础中引入能带理论等并没有得到实际应用,故并不成功。这种状况警示我们在知识体系设计中,要进行充分的反思,而不能一味地贪多求全。

## 3. 材料物理基础的难度过大

不难看出,固体物理还是应该独立设课,部分高校因此开设了材料物理基础,即工科版的固体物理,但剔除固体物理中晶体学(部分)、扩散、晶体缺陷等已包含在材料科学基础中的内容。据我们考察,10年来国内材料物理基础的最大问题是,课程难度过大,学生理解非常困难,其原因是工科学生在量子力学、统计物理学和数学等方面知识的欠缺。

# 三、改革思路

明确了材料学科“三基”存在的问题,教学改革的思路变得清晰起来。

## 1. 知识体系重构

材料学科“三基”知识体系的重构必须内外结合。“内”指从材料学科内部的视角看,知识的逻辑顺序合理、相互融合、体系完备,课程间相互协调,知识重叠较少。换言之,应该把“三基”看成统一的整体,而不是相互独立的“独联体”。“外”指材料知识体系具有外部合理性,因此“三基”不仅要与先修的高等数学、大学物理合理衔接,而且对后续的专业课切实有用。

“三基”的知识体系还应该坚持实事求是的原则,这是对当下流行的贪多求全、一味追逐学科新知识的反思。现在的学科基础课教材以吸收最新科技成果为潮流,似乎知识之新就等于教材的创新,而对传统知识、经典内容却不肯进行深入的教学探索。从知识结构发展的角度看,知识体系的坚实是第一位的,而新知识属于锦上添花,对于学科基础课而

言更是如此!因此,我们主张调整知识体系构建的方向,使流行的新颖性导向回归到坚实性这一根本诉求上,使“三基”扎扎实实地完成奠定知识基础的使命。

最后,还要对知识体系进行创新性的重构,对重点、特别是难点知识进行创新性的阐释,使学生真正建立起能够理解、懂得运用的概念。

### 2. 认知方法改造

从教育的角度看,比知识体系更为重要的是认知方法,这就著名的鱼一渔之辩。经过十多年的努力,我们逐渐摸索出“概念—问题—探究”的认知方法,以改造传统的“灌输—记忆—计算”模式。认知方法的变化使教材中问题的提炼至关重要,它是“概念—问题—探究”模式中承上启下的关键。问题能够丰富概念认识过程,使学生在概念上花更多的时间、做更多的对比、形成更多的判断,从而使抽象、枯燥、艰涩的概念变得鲜活起来,概念因为大量问题的导引而与实际情况相关联,概念之间形成有机整体。进一步讲,没有大量深入细致的问题,是不可能真正理解概念的。

按现代教育理论,教材中所提问题的价值不仅限于让学生知道答案、增加知识,更为重要的是这些问题能够产生激发作用,在学生头脑中形成个性化的、真正属于学生的新问题,这样的问题是学生最为关心的,因此最有价值。学生问题的普遍特点是一知半解,有时甚至是完全茫然,这既是学生状况的写照,也衬托出教师的真正作用,即引导学生展开分析、明确概念、剔除谬误、形成新概念,而这些就是思维意义下的探究了。不难看出,“概念—问题—探究”的教学模式与科学研究过程中人的思维模式极为相似,尽管科研中表面上以问题为开端,但科学问题的背后一定是科学概念。这样一来,教学与科研有了思维意义下的直接联系,强化教学就是强化科研中的思维部分。在互联网普及,信息获取方便,国内实验仪器水平大幅度提升的时代背景下,科学研究中思维的重要性与日俱增,因此“概念—问题—探究”的认知模式具有巨大的价值。

### 3. 教育理念落实

教育教学之复杂还在于,仅仅解决知识体系与认知方法的问题是远远不够的,还必须在教学过程中秉承先进的教育理念,如以人为本、探索创新、自主学习、速度与效率;对于工科学生,还要重视实践,在理论课中就要传递实践第一的理念。

教育理念的课程落实一直是难题,其难度首先在于理念众多、莫衷一是;其次是教育理念要落实到课程的具体要素之中,即落实到教材、教师与学生;而最为困难的可能是理念如何转化为操作与行动,以便让先进的理念发挥实际的效能。

教育内部问题的解决有时需要从教育学的外部(如哲学)入手。从哲学的高度看教育理念众多的问题,自然会联想到抓主要矛盾的哲学方法。如果始终坚持以人为本这一核心教育理念,同时借鉴实事求是、深入实际的哲学方法,则绝大多数问题都能得到解决。例如,创新能力是现代教育理念的重要内容,而在实际操作中,如果能够很好地诠释人之“本”的教育教学含义,实事求是地在教学中体现这个根本,则创新能力培养会转化为创新意识强化,进而与问题意识挂钩,最终真正落实到教学过程。

综上所述,拿来主义的材料学科知识构建方式,已经不能适应学科发展与人才培养要求,因此需要通过教学改革,对材料学科“三基”的课程知识体系与认知方法进行改造,在秉承先进教育理念的基础上,使材料学科基础课在教学与教育两个层次上得到长足发展。

# 目 录

<b>第 1 章 物质的状态与表征</b> .....	1
1.1 气体.....	1
1.1.1 理想气体 .....	1
1.1.2 范德华气体 .....	4
1.2 固体.....	5
1.2.1 晶体及其结构 .....	5
1.2.2 晶体缺陷 .....	6
1.2.3 非晶体 .....	7
1.3 液体.....	7
1.4 凝聚态.....	9
1.5 本章评述与重要概念 .....	10
1.5.1 本章评述.....	10
1.5.2 本章重要概念.....	11
<b>第 2 章 热力学第一定律</b> .....	12
2.1 基本概念 .....	12
2.1.1 系统与环境.....	12
2.1.2 状态与过程.....	13
2.2 热力学第一定律 .....	16
2.2.1 内能的物理意义.....	17
2.2.2 内能的数学性质.....	17
2.3 功的计算 .....	18
2.3.1 功的相关概念.....	18
2.3.2 理想气体平衡过程功的计算.....	19
2.3.3 理想气体非平衡过程功的计算.....	21
2.3.4 非理想气体平衡过程功的计算思路.....	21
2.4 两个气体实验 .....	22
2.4.1 Joule 实验 .....	22
2.4.2 Joule-Thomson 实验 .....	23
2.5 热容与热的计算 .....	25

2.5.1	热容	25
2.5.2	热的计算	26
2.6	热力学第一定律在转变与相变中的应用	28
2.6.1	在理想气体绝热过程中的应用	28
2.6.2	在相变中的应用	35
2.7	热化学	38
2.7.1	热化学的基本概念	38
2.7.2	标准摩尔反应焓的计算	41
2.7.3	反应焓与温度的关系——基希霍夫公式	44
2.8	本章评述与重要概念	48
2.8.1	本章评述	48
2.8.2	本章重要概念	48
<b>第3章</b>	<b>热力学第二定律</b>	<b>49</b>
3.1	熵的初步概念与熵变计算	49
3.1.1	熵概念的简化导出	49
3.1.2	热力学基本定律与熵变计算	50
3.1.3	克劳修斯不等式与熵增原理	58
3.2	熵的统计意义(初步)	62
3.3	热力学第三定律	63
3.3.1	热力学第三定律	63
3.3.2	标准摩尔熵 $S_m^\ominus$	64
3.3.3	标准摩尔反应熵	65
3.4	亥姆霍兹函数和吉布斯函数	67
3.4.1	亥姆霍兹函数	68
3.4.2	吉布斯函数	68
3.4.3	$\Delta G$ 的计算	69
3.5	热力学基本方程和麦克斯韦关系式	71
3.5.1	热力学基本方程	71
3.5.2	麦克斯韦关系式	72
3.5.3	其他热力学关系	77
3.6	熵与热力学第二定律的严格推演	78
3.6.1	卡诺循环	79
3.6.2	热力学第二定律的两种表述	80
3.6.3	卡诺定理	81
3.6.4	可逆循环的等效性与熵的导出	82
3.6.5	克劳修斯不等式与熵增原理	83



---

3.7	本章评述与重要概念 .....	86
3.7.1	本章评述 .....	86
3.7.2	本章重要概念 .....	86
<b>第4章</b>	<b>化学势</b> .....	<b>87</b>
4.1	单组分摩尔数可变系统 .....	87
4.1.1	摩尔数对热力学函数的影响 .....	87
4.1.2	单组分摩尔数可变系统的热力学基本方程 .....	88
4.2	二元系的偏摩尔量与化学势 .....	90
4.2.1	二元系的组分表示法 .....	90
4.2.2	偏摩尔量 .....	91
4.2.3	化学势与热力学基本方程 .....	98
4.3	气体组分的化学势 .....	101
4.3.1	单组分理想气体的化学势 .....	101
4.3.2	单组分真实气体的化学势 .....	101
4.3.3	理想气体混合物中组分的化学势 .....	102
4.4	拉乌尔定律与亨利定律 .....	105
4.4.1	拉乌尔定律 .....	105
4.4.2	亨利定律 .....	105
4.4.3	拉乌尔定律与亨利定律的对比 .....	108
4.5	理想液态混合物 .....	108
4.5.1	理想液态混合物中组分的化学势 .....	108
4.5.2	理想液态混合物的(混合)性质 .....	110
4.6	理想稀溶液 .....	112
4.6.1	溶剂化学势 .....	112
4.6.2	溶质化学势 .....	113
4.7	活度 .....	115
4.7.1	活度 .....	115
4.7.2	活度的物理意义 .....	116
4.8	稀溶液的依数性 .....	116
4.8.1	溶剂蒸气压下降(拉乌尔定律) .....	116
4.8.2	凝固点降低(析出纯固态溶剂 A) .....	117
4.8.3	沸点升高(溶质不挥发) .....	119
4.8.4	渗透压 .....	121
4.9	分配定律 .....	125
4.10	本章评述与重要概念 .....	126
4.10.1	本章评述 .....	126

4.10.2	本章重要概念	127
<b>第5章</b>	<b>相平衡</b>	<b>128</b>
5.1	一元系平衡理论	128
5.1.1	热力学平衡判据	128
5.1.2	热力学平衡条件	131
5.1.3	平衡的稳定条件	133
5.1.4	一元多相平衡	133
5.2	多元系平衡理论	134
5.2.1	多元系的多相平衡条件	134
5.2.2	吉布斯相律	135
5.3	一元相图	136
5.3.1	一元多相平衡的几何意义	136
5.3.2	一元相图	138
5.3.3	一元系两相平衡的数学表达式——Clapeyron 方程	139
5.3.4	外压或惰性气体对液体“饱和”蒸气压的影响	142
5.3.5	关于平衡条件中压力相等的讨论	143
5.4	二元相图基础	146
5.4.1	二元多相平衡的几何意义	146
5.4.2	杠杆规则	147
5.4.3	二元相图的实验测定	149
5.5	典型的凝聚态二元相图	151
5.5.1	液相部分互溶的二元相图	151
5.5.2	固相完全互溶的二元相图	152
5.5.3	固相完全不互溶且有共晶反应的二元相图	154
5.5.4	固相部分互溶且有共晶反应的二元相图	155
5.5.5	有包晶反应的二元相图	157
5.5.6	有偏晶反应的二元相图	159
5.5.7	形成稳定化合物的二元共晶相图	160
5.5.8	形成不稳定化合物的二元相图	161
5.6	相图计算简介	162
5.6.1	一元相图计算	162
5.6.2	二元凝聚态相图计算	163
5.7	相变热力学	168
5.7.1	相变的热力学分类	168
5.7.2	凝聚态相变热力学简介	170
5.8	本章评述与重要概念	175

5.8.1	本章评述 .....	175
5.8.2	本章重要概念 .....	176
<b>第 6 章</b>	<b>化学平衡</b> .....	<b>177</b>
6.1	反应进度 .....	177
6.1.1	反应进度的定义 .....	177
6.1.2	吉布斯函数随反应进度的变化 .....	178
6.2	化学平衡条件 .....	179
6.2.1	化学平衡条件 .....	179
6.2.2	化学平衡概念的由来 .....	181
6.2.3	化学平衡概念的进一步分析 .....	184
6.3	化学反应的平衡常数与等温方程式 .....	186
6.3.1	气相反应的平衡常数 .....	186
6.3.2	溶液中反应的平衡常数 .....	189
6.3.3	平衡常数的表达式 .....	191
6.4	多相化学反应平衡 .....	193
6.5	化学反应的吉布斯函数变化 .....	196
6.5.1	标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ .....	196
6.5.2	标准摩尔生成吉布斯函数 .....	197
6.6	温度、压力和惰性气体对化学平衡的影响 .....	200
6.6.1	温度对化学平衡的影响 .....	200
6.6.2	压力对化学平衡的影响 .....	203
6.6.3	惰性气体对化学平衡的影响 .....	205
6.7	$\Delta_r G_m^\ominus - T$ 图 .....	206
6.7.1	氧化物的 $\Delta_r G_m^\ominus - T$ 图 .....	206
6.7.2	$\Delta_r G_m^\ominus - T$ 的应用 .....	208
6.8	本章评述与重要概念 .....	210
6.8.1	本章评述 .....	210
6.8.2	本章重要概念 .....	211
<b>第 7 章</b>	<b>电化学</b> .....	<b>212</b>
7.1	电化学的基本概念 .....	212
7.1.1	原电池与电解池 .....	212
7.1.2	Faraday 定律 .....	213
7.2	电解质溶液的导电 .....	214
7.2.1	离子的电迁移现象 .....	214
7.2.2	电导、电导率、摩尔电导率 .....	215

7.2.3	电导率、摩尔电导率与浓度的关系	216
7.2.4	电导测定的应用	217
7.3	电解质溶液理论简介	219
7.3.1	离子的平均活度	220
7.3.2	离子强度	221
7.3.3	德拜-休克尔极限定律	221
7.4	可逆电池与可逆电极	222
7.4.1	可逆电池的条件	222
7.4.2	可逆电池表示法	224
7.5	可逆电池热力学	224
7.5.1	电池 Nernst 方程式	224
7.5.2	电池的温度系数	225
7.6	电极电势和电池电动势	227
7.6.1	电极电势	227
7.6.2	其他电势与盐桥	231
7.6.3	电池电动势	231
7.6.4	浓差电池	232
7.7	电动势测定的应用	234
7.7.1	计算强电解质的平均活度因子	234
7.7.2	测定溶液的 pH	235
7.7.3	计算化学反应的平衡常数	235
7.7.4	电势-pH 图	236
7.8	电极的种类	238
7.8.1	第一类电极	238
7.8.2	第二类电极	239
7.8.3	第三类电极	240
7.8.4	离子选择性电极	241
7.9	极化现象与电解过程的电极反应	241
7.9.1	极化现象	241
7.9.2	电解时的电极反应	243
7.10	金属的电化学腐蚀与防腐	244
7.10.1	金属的电化学腐蚀	244
7.10.2	金属的防腐	245
7.11	化学电源	245
7.12	本章评述与重要概念	247
7.12.1	本章评述	247
7.12.2	本章重要概念	247

---

<b>第 8 章 化学动力学</b> .....	248
8.1 化学反应的速率及速率方程.....	248
8.1.1 反应速率的表示法 .....	248
8.1.2 反应速率的测定方法 .....	249
8.1.3 反应机理的概念 .....	250
8.2 反应速率方程的积分形式.....	252
8.2.1 一级反应 .....	253
8.2.2 二级反应 .....	254
8.2.3 三级反应 .....	256
8.2.4 $n$ 级简单级数反应的动力学特征 .....	256
8.3 反应级数的测定.....	257
8.3.1 积分法 .....	257
8.3.2 微分法 .....	258
8.3.3 孤立法 .....	259
8.4 温度对反应速率的影响.....	259
8.4.1 阿累尼乌斯(Arrhenius) 经验公式 .....	260
8.4.2 活化能 .....	261
8.5 催化剂与催化原理.....	262
8.5.1 催化剂 .....	262
8.5.2 催化作用原理 .....	262
8.6 固相反应动力学.....	263
8.6.1 固相反应的特点 .....	264
8.6.2 固相反应的一般动力学关系 .....	264
8.6.3 化学反应控制动力学 .....	265
8.7 本章评述与重要概念.....	266
8.7.1 本章评述 .....	266
8.7.2 本章重要概念 .....	267
<b>第 9 章 表面与界面</b> .....	268
9.1 表面与表面张力.....	268
9.1.1 表面与界面 .....	268
9.1.2 表面张力与表面能 .....	269
9.1.3 表面张力的影响因素 .....	269
9.2 界面热力学公式.....	275
9.2.1 界面热力学的基本公式 .....	275
9.2.2 界面张力与温度的数学关系 .....	276

9.3	弯曲表面的附加压力与开尔文公式	277
9.3.1	弯曲表面的附加压力	277
9.3.2	开尔文公式	280
9.3.3	开尔文公式的应用	283
9.4	溶液表面	286
9.4.1	吉布斯吸附公式	286
9.4.2	表面活性剂	287
9.5	固体表面	289
9.5.1	固体表面结构与特点	290
9.5.2	固体表面吸附	294
9.5.3	物理吸附与化学吸附	297
9.6	界面	301
9.6.1	液-液界面	301
9.6.2	液-固界面	302
9.6.3	固-固界面	305
9.7	本章评述与重要概念	305
9.7.1	本章评述	305
9.7.2	本章重要概念	306
<b>第10章</b>	<b>胶体化学</b>	<b>307</b>
10.1	胶体系统分类	307
10.2	溶胶制备与净化	309
10.2.1	溶胶制备	309
10.2.2	溶胶净化	310
10.2.3	溶胶形成条件	311
10.2.4	均分散胶体	312
10.3	溶胶的动力性质	312
10.3.1	布朗运动	312
10.3.2	扩散与渗透压	313
10.3.3	沉降平衡	314
10.4	溶胶的光学性质	316
10.4.1	丁铎尔效应	316
10.4.2	散射公式	316
10.5	溶胶的电学性质	317
10.5.1	电动现象	317
10.5.2	胶团结构	319
10.6	溶胶的稳定性与聚沉	320

---

10.6.1	溶胶的稳定性 .....	320
10.6.2	溶胶的聚沉 .....	322
10.6.3	高聚物对溶胶的作用 .....	324
10.7	乳状液 .....	325
10.7.1	乳状液类型及特点 .....	325
10.7.2	乳化剂的作用 .....	326
10.7.3	乳状液的不稳定性 .....	327
10.8	凝胶 .....	328
10.8.1	凝胶分类 .....	328
10.8.2	凝胶形成 .....	328
10.8.3	凝胶性质 .....	329
10.9	本章评述与重要概念 .....	330
10.9.1	本章评述 .....	330
10.9.2	本章重要概念 .....	331
附录 .....		332
符号表 .....		337
参考书目 .....		339
后记 .....		340

# 第 1 章 物质的状态与表征

所谓材料物理化学,归根到底是研究物质的科学。从哲学认识论的角度看,要研究某种事物,必须首先关注它。当我们把注意力聚焦到某个物质集团身上时,关注的方式(也是研究的方式)是层次性的,即从较为宏观的层次,逐渐深入到微观层次。在人的视野中,物质最常见的宏观形态就是固态、液态和气态,本课程就从物质的三态开始。换言之,当材料物理化学研究某一物质集团时,首先必须知道它处于三态中的哪一种,是有不变外形的固体,还是形状可变的液体,抑或是飘忽不定的气体?

根据上面所说的研究的层次性,对于某一物质形态我们还要进一步探究,因为同样是液态的水,有时感觉到很凉,而有时则热得烫手;再如气体,夏天热浪逼人,而冬天则寒气森森。因此,我们要用一些物理量进一步描述已经锁定的某种形态的物质,这一过程就是表征,如用温度表征其冷热程度,用体积表征其所占据的空间大小,用键能表征分子、原子间相互结合的强弱,等等。

## 1.1 气 体

### 1.1.1 理想气体

三态中气体最为简单,认识得也最清楚。我们就从气体开始,而且首选最为简单的理想气体。历史经验与生活常识都表明,由简到繁是科学的认识规律。在本课程中,我们将恪守这一规律。

#### 致 学 生

由简到繁作为一种普遍的方法值得高度重视,其作用甚至抵得上物理定律,因为其适用范围更为宽广。最终要求是,把由简到繁当成定律一样看待,自觉地应用它,使之变为自己思想宝库中的重要武器。

从微观的角度看,理想气体有两个基本特性:一是分子间的相互作用为零;二是分子本身的体积可以忽略。对于高温低压的实际气体,其行为类似理想气体。

关于分子间的相互作用,通常用兰纳德-琼斯势函数描述,其函数关系如下

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1-1)$$

式中: $\sigma$ 和 $\epsilon$ 均为正的常数,它们可以通过光谱和分子射线来测定。式(1-1)对应的曲线如图1-1所示,其中的 $r_0$ 是系统势能最小时的分子间距。对于气体,分子间距通常在 $10 r_0$ 量级,因此系统势能(绝对值)很小。根据物理学中势能与相互作用力 $f$ 的关系,即



$$f = -\frac{du(r)}{dr} \quad (1-2)$$

可知当分子间距很大时,相互作用力可以视为零。

关于分子的自身体积,我们通过一个简单的例子说明。例如,被看作一个小硬球的  $\text{H}_2$  分子的体积大约为  $0.11\text{nm}^3$ ,因此  $1\text{mol}$   $\text{H}_2$  分子硬球的体积为  $6 \times 10^{23} \times 0.11 \times 10^{-27} = 6.6 \times 10^{-5} \text{m}^3$ 。故在  $0^\circ\text{C}$ 、 $1\text{atm}$  下,  $\text{H}_2$  分子自身体积只占  $6.6 \times 10^{-5} / (22.4 \times 10^{-3})$  的比例,或者说只有  $0.3\%$  的气体总体积会被硬球占据。因此,在高温低压状态下,完全可以忽略分子自身的体积。

气体的压力(即压强,但本教材使用压力这个词)是由分子与刚性器壁的碰撞而引起的。根据大学物理知识,压力  $p$  为

$$p = Nm \cdot \bar{v}^2 / 3V \quad (1-3)$$

式中: $N$  是容器内气体分子的个数; $m$  是分子质量; $\bar{v}^2$  为平均平方速率; $V$  是容器体积。

由于气体分子的总动能  $E_k = \left(\frac{1}{2}m \cdot \bar{v}^2\right)N$ ,代入式(1-3)可得

$$pV = \frac{2}{3}E_k \quad (1-4)$$

因此, $pV$  是对气体分子动能的一种度量。对于理想气体,  $pV = nRT$ , 因此  $nRT = 2E_k/3$ , 或写成

$$T = \frac{2E_k}{3nR} \quad (1-5)$$

它表明温度也是(单原子)气体分子动能的一种度量,这样就把温度概念与力学知识联系起来。换言之,每摩尔(单原子)分子具有的动能越高(即  $E_k/n$  越高),理想气体的温度越高。

**问题 1.1.1** 为什么高温低压气体更加类似于理想气体?

**问题 1.1.2** 气体分子间距通常在  $10r_0$ ,这仅仅是气体分子间相互作用很弱的原因之一,请问另一个重要原因是什么?

**问题 1.1.3** 氢原子的半径为  $0.053\text{nm}$ ,请问氢分子中两个原子核的距离会等于两倍的  $0.053\text{nm}$ ,即  $0.106\text{nm}$  吗?你认为是大于还是小于  $0.106\text{nm}$ ?为什么?

### 1. 分子的平均速度与速度分布

应用式(1-3)求气体分子的平均速率是很有意义的。我们把  $\bar{v}^2$  的平方根称为均方根(rms)速率,通过上面的式子可得

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3nRT}{mN}} = \sqrt{\frac{3RT}{(mN/n)}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1-6)$$

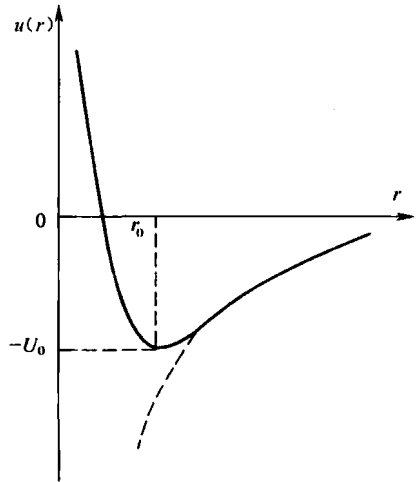


图 1-1 原子引力势能曲线