

物理化学

PHYSICAL CHEMISTRY

卫应亮 主 编
关振民 副主编

014057394

064-43

66-2

应用技术大学系列教材

物 理 化 学

(第二版)

主 编 卫应亮

副主编 关振民



064-43
66-2

中国环境出版社·北京



北航

C1742771

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 卫应亮主编. —2 版. —北京: 中国环境出版社, 2014.8

应用技术大学系列教材

ISBN 978-7-5111-2047-2

I. ①物… II. ①卫… III. ①物理化学—高等学校—教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 176503 号

出版人 王新程
责任编辑 黄晓燕 李兰兰
责任校对 扣志红
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112735 (环评与监察图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2010 年 8 月第 1 版 2014 年 8 月第 2 版
印 次 2014 年 8 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 29
字 数 540 千字
定 价 36.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究】
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前 言

物理化学是高等院校环境、材料、化学、化工、轻工、制药、食品等专业的一门重要的专业基础课程，历来受到广大师生的重视和喜爱。近年来，随着我国经济建设和社会发展的需要，我国的高等教育也在不断进取，不断改革，尤其是新形势下应用技术大学应用型人才的需求，要求教材适应国家经济建设、与高等教育改革发展同步。如今，新的知识大量涌现，多学科交叉已成为普遍现象，物理化学也要不断吸收新的理论、新的技术、新的科研成果，才能培养出高素质人才。为了满足新时期应用技术大学教学的需要，我们组织骨干教师，编写了这本教材。编写中我们力求体现如下特点：

一、突出经典，广泛覆盖 重点编写了物理化学中的经典内容，如热力学、动力学、电化学、界面现象、胶体等，舍去了难度较大的统计热力学和量子力学。在热力学中，以状态函数为基线，串联各个知识点，强调热力学能、焓、熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数五大判据，突出吉布斯函数和亥姆霍兹函数判据；在动力学中，突出介绍速率和机理，以速率系数串联各个知识点，强调常用的一级反应和二级反应的有关计算；在电化学中，由于无机化学中已经讲过能斯特方程等内容，我们重点介绍电解质溶液的性质，适当介绍电化学系统动力学。在界面现象一章，重点介绍实用性较强的液体界面现象和固体吸附；在胶体与粗分散系统一章，重点介绍目前应用较多的胶体和高分子溶液。

二、提纲挈领，便于学习 每章后面都附有复习与思考题和自测题。复习与思考题巩固概念性内容，做本章的全面练习，并以自测题检验学习效果。本书既可以作为在校生的教材，也可以供自学者使用。

三、强化基础，力求精准 随着现代化学理论和技术的飞速发展，知识越来越多，不可能在一本教材中罗列出全部物理化学内容。我们着力讲基础理论，讲准讲透，培养学生的自学能力，达到举一反三的目的，如在有关相图的内容里，我们重点讲解相图中具有规律性的东西，培养学生看相图、画相图的能力。他们将来工作以后，就能在许多领域施展才能。

本教材共分十章。绪论、第二章、第三章由关振民编写；第一章由周国强编写；第四章由宋霞编写；第五章、第六章由卫应亮编写；第七章由李娟编写；第八章由白晓华编写；第九章、第十章由郝晓光编写；附录数据由关振民、郝晓光、白晓华共同负责收集和整理；全书由主编卫应亮、副主编关振民统稿。

本教材在编写过程中参考了大量最新的有关教材和书籍，虽然我们力求做到要点突出、语言精练、内容完整、概念准确、易教易学，但因时间较紧，水平有限，书中的错误、遗漏之处是难免的，恳请读者不吝批评指教。

编者

2014年7月

目 录

绪 论	1
第一章 气体的 pVT 性质	11
第一节 理想气体及其状态方程	11
第二节 理想气体混合物	13
第三节 真实气体的液化与临界参数	18
第四节 真实气体的范德华方程	21
第五节 对应状态原理与普遍化压缩因子图	24
自测题	30
第二章 热力学第一定律	32
第一节 热力学简介	32
第二节 热力学的基本概念	34
第三节 热力学第一定律	38
第四节 等容热、等压热、焓	41
第五节 热力学可逆过程与不可逆过程	48
第六节 理想气体的单纯 pVT 变化过程	52
第七节 化学变化过程	57
第八节 相变过程	65
第九节 真实气体的节流膨胀与焦耳-汤姆逊效应	67
自测题	74
第三章 热力学第二定律和第三定律	76
第一节 热力学第二定律	76
第二节 卡诺循环和卡诺热机	79
第三节 熵函数	82
第四节 熵变的计算	87

第五节	热力学第三定律和化学反应过程熵变的计算	94
第六节	亥姆霍兹函数与吉布斯函数	97
第七节	热力学函数间的基本关系	103
第八节	单组分系统的两相平衡	109
	自测题	118
第四章	多组分系统热力学	121
第一节	多组分系统热力学研究的内容和方法	121
第二节	多组分系统组成的表示法	122
第三节	偏摩尔量	125
第四节	化学势	129
第五节	气体的化学势	134
第六节	拉乌尔定律与亨利定律	136
第七节	理想液态混合物	140
第八节	理想稀溶液	146
第九节	理想稀溶液的依数性	150
第十节	逸度与活度	158
	自测题	168
第五章	相平衡	171
第一节	相平衡与相律	171
第二节	单组分系统相图	175
第三节	二组分液态完全互溶系统的气液平衡相图	179
第四节	二组分液态完全不互溶系统的气液平衡相图	188
第五节	二组分液态部分互溶系统的液液平衡与气液平衡相图	190
第六节	二组分固态完全不互溶系统的凝聚系统平衡相图	194
第七节	二组分固态完全互溶与部分互溶系统的凝聚系统平衡相图	204
第八节	三组分系统液液平衡相图	208
	自测题	216
第六章	化学平衡	219
第一节	化学反应等温方程	219
第二节	化学反应的标准平衡常数	222
第三节	影响理想气体化学平衡的因素	228

第四节 真实气体反应的化学平衡.....	234
第五节 混合物和溶液中的化学平衡.....	238
自测题.....	246
第七章 化学动力学.....	249
第一节 化学反应速率的定义.....	250
第二节 化学反应的速率方程.....	252
第三节 简单级数反应的速率方程.....	255
第四节 反应速率方程的建立.....	263
第五节 温度对反应速率的影响.....	267
第六节 复合反应动力学.....	271
第七节 复合反应速率方程的近似处理法.....	277
第八节 链反应.....	280
第九节 催化反应动力学.....	286
第十节 气体反应的碰撞理论.....	289
第十一节 过渡状态理论.....	294
自测题.....	305
第八章 电 化 学.....	307
第一节 电解质溶液的导电机理及法拉第定律.....	307
第二节 离子的迁移数及其测定.....	311
第三节 电导、电导率、摩尔电导率.....	314
第四节 电导的应用.....	318
第五节 电解质溶液的平均离子活度及德拜-休克尔极限公式.....	322
第六节 可逆电池和可逆电极.....	327
第七节 可逆电池热力学.....	331
第八节 电极电势与电池的电动势.....	336
第九节 电池的设计.....	341
第十节 分解电压.....	343
第十一节 极化作用.....	345
第十二节 电解时的电极反应.....	347
自测题.....	351

第九章 界面现象.....	353
第一节 表面张力与表面吉布斯函数.....	354
第二节 弯曲液面的附加压力及其后果.....	361
第三节 润湿和接触角.....	372
第四节 表面活性剂.....	376
第五节 溶液表面的吸附.....	379
第六节 固体表面的吸附.....	382
自测题.....	391
第十章 胶体分散系统与粗分散系统.....	395
第一节 胶体分散系统与粗分散系统概述.....	395
第二节 胶体系统的制备.....	398
第三节 胶体系统的动力学性质.....	403
第四节 胶体系统的光学性质.....	408
第五节 溶胶系统的电学性质.....	411
第六节 溶胶的稳定与聚沉.....	418
第七节 高分子溶液.....	423
第八节 粗分散系统.....	429
自测题.....	435

绪 论

一、物理化学今昔

物理化学是用物理的方法研究化学的一门学科。化学是中心学科，其中包括无机化学、有机化学、分析化学、结构化学、物理化学等很多子学科。化学变化必然包含物理变化，化学反应会产生温度、压强等变化，物理化学正是通过这些物理现象对化学进行研究，从而造福人类。运用物理化学理论，我们可以研究飞机和汽车的发动机效率，可以研究新材料等。在不同领域中物理化学又产生了许多它自己的子学科，如冶金过程物理化学、材料物理化学、硅酸盐物理化学、生物物理化学等。

最早提出物理化学概念的是俄国的化学家和物理学家罗蒙诺索夫(Lomonosov)，1736年，当时还是学生的罗蒙诺索夫提出了“物理化学”的概念，并进行了大量研究，提出了气体分子运动论，认为产生大气压力的原因是空气微粒对器壁的撞击，这些理论我们今天仍在用。1752年，他还向学生讲授自己编写的《物理化学教程》。这一时期虽然有一些科学家在从事这方面研究，但物理化学还没有真正成为一门学科。19世纪初叶，欧洲工业革命以后，随着大规模机械工业的出现，化学也逐渐向近代科学发展。到19世纪中叶，化学已经积累了很多实践经验，亟待总结和提高，使之上升为理论，1840年盖斯(Hess)提出了热化学定律，1869年门捷列夫(Mendeleev)提出了元素周期律，这些都为物理化学成为一门独立学科提供了条件。1887年德国化学家奥斯特瓦尔德(Ostwald)和荷兰化学家范特荷夫(Van't Hoff)共同创办了德文的《物理化学》杂志，标志着物理化学真正成为一门独立学科。在《物理化学》的创刊号上还摘要发表了瑞典化学家阿仑尼乌斯(Arrhenius)的“电离学说”，该学说今天仍然是物理化学的重要理论基础。

18世纪中叶到20世纪初叶，化学热力学得到了长足的发展，日臻完善，热力学第一定律和第二定律在化学中得到广泛应用。拉乌尔(Raoult)在1887年发表著名的拉乌尔定律，指出：等温等压下的稀溶液中，溶剂的蒸气压等于同温同

压下纯溶剂的蒸气压与溶液中溶剂摩尔分数的乘积。1884年范特荷夫出版了《化学动力学研究》一书，书中阐明了化学动力学中的反应速率等问题。他还首次提出，等容条件下，温度上升，化学平衡将向吸热方向移动，并给出把温度、反应热和平衡常数联系起来的数学公式。范特荷夫是第一位诺贝尔化学奖获得者，1901年12月10日，他在瑞典科学院的颁奖仪式上阐述了关于溶液理论的科学成就。阿仑尼乌斯在范特荷夫工作的启发下，研究了温度对反应速率的影响，提出了阿仑尼乌斯方程，阐明了速率系数与温度的关系，他因此获得1903年诺贝尔化学奖。能斯特(Nernst)是德国物理化学家，他在1889年提出了电化学中的能斯特方程，阐明了电极电势与浓度、温度的关系。能斯特还用量子论的观点研究低温下的固体，1906年他根据对低温现象的研究，提出了热力学第三定律，他也因此获得1920年诺贝尔化学奖。

20世纪20—40年代，是结构化学领先发展的时期，物理化学的研究深入微观的原子分子层次。量子力学的建立，对物理化学的研究给予了重要基础理论和帮助。丹麦物理学家玻尔(Niels Bohr)因为成功地提出了原子结构的假设而获得1922年诺贝尔化学奖，玻尔理论的主要观点是：定态系统的运动可以用经典力学来描述，定态之间的变化会引起单频辐射，其频率和能量满足普朗克理论给出的关系式。奥地利物理学家薛定谔(Erwin Schrödinger)1921年起在瑞士苏黎世大学任教，在那里他创立了著名的薛定谔方程，提出了波函数的变化规律，这是量子力学中描述微观粒子运动的基本规律，有人认为这一定律可以与经典力学中的牛顿定律媲美。1927年薛定谔来到柏林大学任教，同年在莱比锡出版了他的《波动力学论文集》。1933年他与狄拉克共同获得诺贝尔物理学奖。美国化学家泡林(Pauling)1932年应用量子力学研究了原子和分子的电子结构及化学键的本质，建立了杂化轨道理论，泡林因此获得1954年诺贝尔化学奖。

第二次世界大战以后，光学技术和计算机技术飞速发展，物理化学的实验手段和检测技术有了极大的提高，我们可以捕捉到反应过程出现时间极短的中间产物，可以研究极薄层面、极小范围内发生的反应。物理化学出现了一些发展趋势：

(1) 从宏观到微观。传统的物理化学研究压力、温度等宏观现象较多，光谱和磁谱研究，使得我们能测定空间结构。2002年诺贝尔化学奖由3位化学家共同获得，美国科学家约翰·芬恩(John B. Fenn)与日本科学家田中耕一“发明了对生物大分子的质谱分析法”，他们两人共享2002年诺贝尔化学奖一半的奖金；另一半奖金由瑞士科学家库尔特·维特里希(Kurt Wiithrich)获得，他发明了利用磁共振技术测定溶液中生物大分子三维结构的方法。

(2) 从平衡态到非平衡态。经典热力学主要研究封闭系统的平衡状态和可逆过程，其理论已经比较完善和成熟，但生产实践中的敞开系统比较多，其状态一般

都不是平衡态,至于可逆过程更是难得一见,这样催生了一个新的学科分支——非平衡态热力学。比利时化学家普里高京(Prigogin)长期从事非平衡态研究,他把热力学第二定律扩展到研究非平衡态,用于处理远离平衡态的非线性不可逆过程,提出著名的“耗散结构”理论,获得1977年诺贝尔化学奖。

(3) 从体相到表相。体相是指物体内部,表相是指只有几个分子厚度的物体表层。如果物体与气体接触,它的表层就被称为表面。由于表相微粒所处的力场等情况与体相不同,表相的许多性质与体相有很大差别,随着实验技术的进步,表面化学已经成为一个学科分支。其成果广泛用于建材、冶金、涂料、能源等行业。德国化学家格哈德·埃特尔(Gerhard Ertl)由于在表面化学方面的杰出贡献获得2007年诺贝尔化学奖。

(4) 从静态到动态。经典热力学从静态出发,根据系统所处的条件,选用不同的状态函数判断过程进行的方向,不能描述详细的变化过程。由于实验手段的限制,传统的动力学也只能根据实验现象猜想变化过程的细节。激光技术的出现改变这一情况,20世纪80年代飞秒(10^{-15} s)激光器研制成功,艾哈迈德·泽维尔(Ahmed H. Zewail)把这一技术应用于过渡状态的研究,他研究了碘化钠的分解反应、氢原子和二氧化碳的反应等,他的飞秒“摄像机”能够把反应过程全部记录下来,揭开了这些反应过渡状态的奥秘,获得1999年诺贝尔化学奖。

(5) 从定性到定量。定量关系的计算任务艰巨,计算机技术的飞速发展,使数据处理变得轻松快捷,完成过去的艰巨任务已经不再困难了。

(6) 从单一学科到多学科交叉。化学内部各个分支交叉渗透,化学和其他学科相互结合,相互影响,一个研究成果往往既有化学成分也有其他学科成分,也不易分清是物理化学、有机化学还是结构化学。2008年诺贝尔化学奖获得者钱永健发明的多色荧光蛋白标记技术,为细胞生物学和神经生物学带来一场革命,这一成果是化学和生物学结合的范例。钱永健本身就是美国加州大学圣迭戈分校化学及药理学两个系的教授。

21世纪化学信息学将有大的发展,计算机信息处理在化学中会有广泛的应用,实验方法将不断更新,研究的系统会越来越复杂,结构多样性研究将与功能研究结合。

二、物理化学基本内容

物理化学有三大理论支柱:热力学、统计力学和量子力学。主要内容为:化学热力学、化学动力学、量子力学、结构化学、统计热力学、电解质溶液与电化学系统、界面现象、胶体分散系统与粗分散系统。下面对这些内容作一简单介绍。

(一) 化学热力学

化学热力学研究系统的宏观性质，只考虑大量粒子的集体平均行为，不考虑个别粒子的个体行为。它的理论基础是热力学第一定律和第二定律。这里将定义或引出热力学能 U 、焓 H 、熵 S 、亥姆霍兹函数 A 、吉布斯函数 G ，5 个状态函数，再加上可以由实验直接测出的压力 p 、温度 T 和体积 V ，一共 8 个基本的热力学函数，再由这些函数导出一系列公式。

热力学解决的基本问题是过程的方向和限度。例如我们熟知的氢气、氮气和氨气组成的混合物系统，所谓方向就是反应朝哪个方向走，是氢气和氮气生成氨气，还是氨气分解成氢气和氮气。所谓限度就是平衡时 3 种气体的含量是多少。换句话说，热力学是研究始态和终态，以及外界条件如温度、压力、浓度对反应的影响。

利用状态函数我们还能够计算伴随过程而产生的能量变化，如等容热效应 Q_V 、等压热效应 Q_p 等，这在生产实践中有着非常重要的用途。

热力学不能解决的问题是过程的机理和速率。机理指反应通过哪些步骤、什么方法进行。速率即反应的快慢。

(二) 化学动力学

化学动力学研究反应机理和速率问题，其中包括浓度、温度、催化剂、溶剂、光、电等对速率的影响。

动力学和热力学相互补充，相得益彰。热力学告诉我们反应生成什么，生成多少，即解决了可能性问题。动力学则把这种可能性变为现实。如氢气和氧气反应生成水，根据热力学计算可知，反应进行非常完全，只要原料配比得当，氢气和氧气几乎可以全部变成水。但在常温下氢气和氧气却几乎不反应，为什么？因为常温下反应速率太慢，氢气和氧气混合物多少年也不会全部变成水。动力学告诉我们，升高温度可以加快反应速率，点燃混合物，立刻反应完全，生成水。

动力学研究起步于 19 世纪中后期，当时的主要理论是质量作用定律和活化能理论。质量作用定律由古德堡 (Guldberg) 和瓦格 (Waage) 提出，解决了浓度对反应速率的影响问题。活化能理论由阿仑尼乌斯提出，他还提出了阿仑尼乌斯方程，解决了温度对反应速率的影响问题。20 世纪初期，动力学研究深入微观领域，在反应机理方面出现了我们熟悉的碰撞理论和过渡状态理论。碰撞理论由路易斯 (Lewis) 提出，主要观点是反应物微粒沿着一定方向，以一定速率发生碰撞，就能反应；过渡状态理论由艾琳 (Exring) 和鲍兰义 (Polanyi) 提出，主要观点是，反应物先生成能量较高的活化络合物，活化络合物再分解为生成物。动力学理论

没有热力学那样成熟, 计算机技术的发展和分子束实验技术的出现, 把研究扩展到分子水平, 发展成为分子反应动力学, 也叫微观反应动力学。目前, 动力学研究仍然是物理化学比较活跃的领域, 有志研究物理化学的读者可以在动力学中大显身手。

(三) 量子力学和结构化学

量子力学的研究对象是由原子核和个别电子组成的微观系统。玻尔模型是旧量子论的杰出代表, 它曾经成功地解释了氢原子光谱等现象, 推动了量子力学的进步。玻尔模型认为电子类似地球绕太阳运动那样, 绕着原子核运动, 运动状态可以用牛顿力学来描述。新的量子论认为电子等微观粒子的运动具有 3 个特征: 能量量子化、波粒二象性和不确定关系。这些特征决定它不能用牛顿力学描述。量子力学中用薛定谔方程解出波函数, 描述微观粒子的运动。

结构化学是在量子力学的基础上, 研究原子结构、化学键、分子结构等, 揭示物质性质与其结构的关系。

(四) 统计热力学

热力学适用于宏观系统, 量子力学适用于微观系统, 统计热力学是宏观和微观的桥梁。热力学研究系统的宏观性质, 只考虑大量粒子的集体平均性质, 不考虑个别粒子的个体性质。统计热力学用统计的方法, 通过配分函数, 把粒子的微观性质与系统的宏观性质联系起来, 阐述宏观系统的平衡规律和有关传递过程的规律。

(五) 电解质溶液与电化学系统

在电解质溶液方面, 主要研究电解质溶液的热力学性质、导电性等。电化学系统研究原电池、电解池等。电化学系统的性质分为热力学性质和动力学性质, 其研究方法也分为热力学方法和动力学方法。另外, 电极反应必然包含电子等微观粒子的运动, 因此肯定服从量子力学规律, 这样就兴起一个新的研究领域——量子电化学。

(六) 界面现象与分散系统

多相系统中, 相和相之间的交界面称为界面。界面由五种类型: 气-液、气-固、液-液、液-固、固-固。通常把气-液和气-固界面称为表面。表面分子处于不对称力场中, 受力不均, 许多性质与内部分子不同。如溶液表面的浓度不同于本体浓度。界面现象在工业上有广泛的应用, 如浮选矿石、注水采油、固体催化剂、

隐形飞机外面的纳米材料涂层等。表面化学是一个大有作为的领域。

把一种或几种物质分散到另一种物质中的系统称为分散系统。按照被分散物质粒子的大小,分散系统可分为溶液、胶体和粗分散系统3类。其中胶体是我们研究的重点之一。

本书不涉及量子力学、结构化学和统计热力学,化学热力学和动力学是基本内容,它们的研究方法贯穿到其他内容之中。

三、物理化学中的计算和法定计量单位

物理化学中有许多状态函数和大量的公式,正确表示各种物理量且准确地进行计算是本课程的基本要求。

(一) 物理量的表示

物理量 A 由其单位 $[A]$ 和数值 $\{A\}$ 共同表示,写作 $A = \{A\}[A]$ 。例如体积单位为 m^3 ,表示为 $V = 5 \text{ m}^3$ 。

量的符号一般用单个拉丁字母或希腊字母表示,必须是斜体,如压力 p ,热力学能 U 等。量的符号有时也带有说明性下标或其他标记,下标如果是物理量也必须是斜体,如果是其他说明性标记用正体,如摩尔定容热容 $C_{V,m}$,其中的 C 和 V 为物理量用斜体, m 表示摩尔,用正体。

单位符号通常是小写字母,但来源于人名的单位,其第一个字母为大写,单位符号都用正体,如热力学温度 K 、压力 Pa 、物质的量 mol 、能量 J 、时间 s 等。

Pa 、 J 等单位太小,我们常用 kPa 、 kJ 表示,如 $p = 100 \text{ kPa}$ 、 $\Delta H = 100 \text{ kJ}$ 等,这里 kPa 、 kJ 是单位,其中的 k 为小写正体。

如图1所示,在坐标图中,坐标轴是数轴,上面写的数字为纯数字,坐标轴用物理量与单位的比值表示。

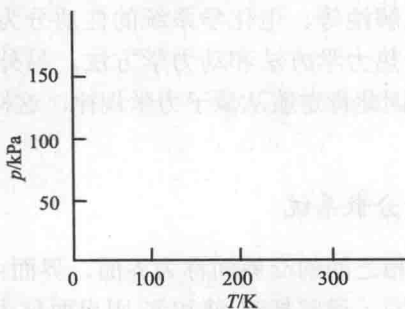


图1 坐标图中物理量的表示

如表 1 所示, 物理量的表示方法与坐标图中类似, 用物理量与单位的比值表示。

表 1 表格中物理量的表示

T/K	200	400	800	1 600
V/m^3	10	20	40	80

(二) 物理量的计算

在对数中必须用纯数, 或者用物理量与其单位的比值。如:

$$\ln V/m^3 = \ln 30 = 3.401 \quad \text{不能写成 } \ln V = \ln 30 = 3.401$$

若写成后一种形式, 就成了 $V=30$, 物理量 V 不能没有单位, 错误就在于此。计算中的方程式分为量方程式和数值方程式两种。

物理化学的方程式一般都是量方程式, 用量方程式进行计算应写出量方程式, 再代入数字和单位进行运算, 如:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{101\,325 \text{ Pa}} = 0.022\,4 \text{ m}^3$$

用量方程式计算, 可以把一些单位省去, 简写为

$$V = \frac{nRT}{p} = \left\{ \frac{1 \times 8.314 \times 273.15}{101\,325} \right\} \text{m}^3 = 0.022\,4 \text{ m}^3$$

如果用数值方程式计算, 则为

$$\frac{V}{\text{m}^3} = \frac{n/\text{mol} \times R/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times T/\text{K}}{p/\text{Pa}} = \frac{1 \times 8.314 \times 273.15}{101\,325} = 0.022\,4$$

(三) 法定计量单位

早期, 计量单位不统一, 长度单位有 m、dm、cm 等, 压力单位有 Pa、atm 等, 能量单位有 J、erg、cal 等, 造成很多混乱, 计算中大量精力消耗在单位换算中。1984 年 2 月 27 日, 国务院颁布了《关于在我国统一实现法定计量单位的命令》, 规定我国计量单位一律采用《中华人民共和国法定计量单位》。在我国的法定计量单位中包括: 国际单位制的基本单位、国际单位制中具有专门名称的导出单位和国家选定的非国际单位制单位等 6 个方面。物理化学中常用的法定计量单位有: 长度 m, 质量 kg, 物质的量 mol, 温度 K, 压力 Pa 等。其中 m、kg、mol 和 K 属于国际单位制的基本单位, Pa 属于国际单位制中具有专门名称的导出单位。值得注意的是, 国家选定的一些非国际单位制单位也出现在化学中, 在计算中会

与其他法定计量单位冲突,产生错误。如国家选定的非国际单位制单位升L即 dm^3 ,常出现在浓度单位 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 中。动力学中计算速率系数、计算电解质溶液摩尔电导率需要的浓度单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,我们应该加以换算。在一般计算中我们要尽量采用国际单位制的基本单位及其导出单位,杜绝非法定计量单位的出现,以减少错误。

四、物理化学的学习方法和数学基础

物理化学是环境、材料、化工等专业的一门重要基础课,在许多领域中有广泛的应用。初学的同学往往感到概念多、公式多、状态函数难以理解、计算困难。如何学好这门课,为后续课程打下基础,这里给大家提供一些方法。

(1) 物理化学是无机化学、高等数学和大学物理的后续课程。无机中的气体、热化学方程式、化学平衡、反应速率理论、氧化还原等知识,高等数学中微积分概念及计算,大学物理中的热学、电学,与物理化学关系密切。在学习物理化学的过程中应结合所学内容,有计划地复习这些知识。如在公式推导中我们常用微分的概念,在计算时常用积分,这就要求我们在理解公式时要先熟悉微分,在计算时,要记住一些常见的积分公式。在学习动力学时,要先复习无机中的速率理论。

(2) 对一些难以理解的概念、状态函数等,在基本理解书中的说法以后,要争取用自己的语言,用一两句话,甚至几个字加以概括,这些概括可能不太严密,但记忆简单,可以达到举一反三、事半功倍的效果。如熵变 ΔS 的计算,不同过程有许多不同的公式,我们可以总结为“可逆过程的热温商”,换句话说就是“可逆过程的热量除以温度”。

如理想气体等温可逆膨胀或压缩,热量 $Q = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$,除以温度就有 $\Delta S = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{P_1}{P_2}$ 。

再如正常相变 $Q = \Delta H$,除以温度就有 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ 。

(3) 公式多、记忆困难是初学者对物理化学的印象之一。其实许多公式之间有联系,记住一个其他几个也就记住了。

如状态函数变随温度的变化:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B) dT$$