

高职高专“十二五”规划教材
中央财政重点支持建设专业校企合作系列教材

物理化学

闫碧莹 主编



化学工业出版社

高职高专“十二五”规划教材

中央财政重点支持建设专业校企合作系列教材

物理化学

闫碧莹 主 编

董丽坤 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书针对高职高专学生知识水平的基本现状,结合教师多年物理化学的教学经验,以强化学生实践操作能力为目的,以现代化多媒体教学为手段,服务于教学做一体化教学模式。本书编撰过程中,精简理论,加大实训,打破了常规的物理化学理论体系,删去理论性较强的化学平衡热力学和多组分系统热力学,把二者的理论基础分别合并于化学热力学系统以及相平衡热力学系统。全书理论内容包括:化学热力学、化学动力学、相平衡热力学、界面现象及分散性质、电化学系统和电解质溶液。

本书针对理论模块,同时配套实训内容,把理论教学与实践教学融为一体,具有一定的创新性,可作为高职高专院校化学、化工、材料等相关专业学生物理化学课程的教材。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/闫碧莹主编. —北京:化学工业出版社,2013.10
高职高专“十二五”规划教材 中央财政重点支持建设专业
校企合作系列教材
ISBN 978-7-122-18443-6

I. ①物… II. ①闫… III. ①物理化学-高等职业教育-教材
IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 217057 号

责任编辑:袁俊红 唐旭华 叶晶磊
责任校对:宋 夏

装帧设计:尹琳琳

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)

印刷:北京市振南印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15 $\frac{3}{4}$ 字数 378 千字 2013 年 10 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:33.00 元

版权所有 违者必究

物理化学是一门研究物质的性质及物质变化规律的基础理论课。物理化学课程的特点是理论性极强，总体内容较为抽象，理解起来比较困难，但是物理化学内容有其自身的逻辑联系，必须经常进行归纳总结，才能使知识融会贯通。由于以往的教学总是存在着这样或那样的弊端，为了有利于物理化学教学的顺利开展，适应高职高专院校教学做一体化教学模式的要求，编撰物理化学的项目化教学改革教材迫在眉睫。

通过改革，精选教学内容，引入现代化的先进教学手段，将物理化学的课堂教学和实践教学有机地结合起来，使学生用较少的学时高效率地掌握物理化学的精髓，并扩大知识面。学生通过本书学习，可理解物理化学的基本概念、基本理论，运用所学的物理化学理论去解决实际化工问题，培养理论联系实际的能力，提高自身综合素质。改革后的课程，打破了常规的物理化学理论体系，删去理论性较强的化学平衡热力学和多组分系统热力学，把二者的理论基础分别合并于化学热力学系统以及相平衡热力学系统。全书理论内容包括：化学热力学、化学动力学、相平衡热力学、界面现象及分散性质、电化学系统和电解质溶液。教学中除了学生必须掌握的常规理论知识外，还设计了17个实训项目，它们是恒温水浴性能测定、溶解热的测定、凝固点测定、蔗糖水解常数测定、电导率测定、乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定、过氧化氢的催化分解、完全互溶双液系的平衡相图、饱和蒸气压的测定、洗衣粉的合成和餐具洗涤剂的制备、肥皂和洗衣粉性能比较、溶液表面吸附的测定、临界胶束浓度的测定、溶胶和乳状液的制备及性质研究、界面法测定离子迁移数、电导法测定弱电解质的解离常数、原电池电动势的测定及其应用。教学中根据实际情况，可以先讲理论后进行实训，也可先实训后补充理论课，具体问题具体分析，教学方法更加灵活多样。随着教学改革的进一步实施，相信物理化学课一定会取得更明显的教学成果，真正做到使学生学有所得，学以致用。

本书由闫碧莹主编、董丽坤副主编，参编人员包括：许红霞、贾永卿、魏凤琴。其中项目一由闫碧莹、魏凤琴完成，项目三、项目四及附录由闫碧莹完成，项目二由贾永卿、董丽坤完成，项目五由董丽坤、许红霞完成。

本书内容已制作成用于多媒体教学的电子课件，并在原有部分习题参考答案的基础上制作了全部习题参考答案详解，可免费提供给采用本书作为教材的院校使用。如有需要可联系：cipedu@163.com。

由于编者水平所限，教材中若有不妥之处，还请读者予以批评指正。

编 者

2013年8月

绪 论	1
一、物理化学的基本内容	1
二、物理量和单位	2
三、气体的 pVT 性质	3
绪论扩展	4
一、物理化学发展史	4
二、著名物理学家	6
项目一 化学热力学	11
理论基础一 热力学基本概念	11
一、系统和环境	11
二、系统的宏观性质	12
三、系统的变化过程	12
四、热和功	14
五、状态函数和途径函数	16
六、热力学能	17
七、焓	17
理论基础二 热力学第一定律	17
一、等容热和等压热	18
二、摩尔等容热容和摩尔等压热容	18
三、理想气体的热力学能及焓	20
理论基础三 热力学第二定律	21
一、卡诺循环和卡诺定理	21
二、熵函数	23
三、热力学第二定律	24
四、熵增加原理和熵判据	26
五、熵的物理意义	27
理论基础四 热力学第三定律	29
一、热力学第三定律	29
二、亥姆霍兹函数和亥姆霍兹函数判据	29
三、吉布斯函数和吉布斯函数判据	31
四、变化的方向与平衡条件	32
理论基础五 热力学第一、第二、第三定律的应用	32

一、在单纯 pVT 变化过程中的应用 (在非体积功为零时讨论)	32
二、在相变化过程中的应用 (讨论的前提是非体积功为零)	34
三、在化学变化过程中的应用	35
四、各种因素对化学平衡移动的影响	41
五、溶解热和稀释热	43
六、热力学基本方程	43
实训一 恒温水浴性能测定	44
实训二 溶解热的测定	47
实训三 凝固点测定	49
项目设计一	53
项目扩展一	56
趣味实验一	57
小结一	58
习题一	62

项目二 化学动力学 65

理论基础一 化学动力学基本概念	65
一、等容反应的反应速率	65
二、消耗速率和增长速率	66
三、反应机理与基元反应	66
四、反应级数和反应分子数	67
理论基础二 化学反应速率方程	68
一、化学反应速率方程的积分形式	68
二、各种因素对化学反应速率的影响	71
实训四 蔗糖水解常数测定	73
实训五 电导率测定	76
实训六 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	78
实训七 过氧化氢的催化分解——催化剂及其催化作用	81
项目设计二	84
项目扩展二	85
趣味实验二	88
小结二	88
习题二	90

项目三 相平衡热力学 92

理论基础一 相平衡理论基本概念	92
一、相和相律	92
二、克劳修斯-克拉佩龙方程	93
三、混合物或溶液的组成标度	94

四、道尔顿分压定律	95
五、溶液的气液两相平衡	96
理论基础二 拉乌尔定律和亨利定律	97
一、拉乌尔定律	97
二、亨利定律	98
三、理想液态混合物与理想稀薄溶液	99
四、理想液态混合物与理想稀薄溶液的应用	99
理论基础三 相平衡状态图	101
一、二组分液态完全互溶系统的压力-组成图 ($p-x$ 图)	102
二、二组分液态完全互溶系统的温度-组成图 ($t-x$ 图)	104
三、杠杆规则	105
四、有极值的气液平衡相图	105
五、单组分系统相图	106
实训八 完全互溶双液系的平衡相图	108
实训九 饱和蒸气压的测定	111
项目设计三	114
项目扩展三	116
趣味实验三	117
小结三	118
习题三	120

项目四 界面现象及分散性质 123

理论基础一 界面层的物理化学	123
一、界面和界面现象	123
二、表面张力	125
三、液体的界面现象	127
四、表面活性剂	134
五、固体的界面现象	139
理论基础二 胶体系统	144
一、胶体化学的基本概念	144
二、胶体分散系统	146
三、粗分散系统	152
四、纳米粒子	154
实训十 洗衣粉的合成和餐具洗涤剂的制备	154
实训十一 肥皂和洗衣粉的性能比较	158
实训十二 溶液表面吸附的测定	160
实训十三 临界胶束浓度的测定	165
实训十四 溶胶和乳状液的制备及性质研究	168
项目设计四	172

项目扩展四	175
趣味实验四	179
小结四	181
习题四	184

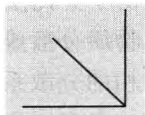
项目五 电化学系统和电解质溶液 186

理论基础一 电解质溶液及其导电性质	187
一、电解质溶液	187
二、法拉第定律	187
三、离子迁移数	188
四、电导、电导率和摩尔电导率	190
理论基础二 电池的电动势及其产生机理	193
一、原电池的书写惯例	193
二、原电池的电动势	193
三、界面电势差	194
四、电化学平衡	196
五、能斯特方程	196
六、电动势的应用	196
理论基础三 原电池和电解池	198
一、原电池	198
二、电解池	200
三、电解池与原电池的区别与联系	201
实训十五 界面法测定离子迁移数	202
实训十六 电导法测定弱电解质的解离常数	205
实训十七 原电池电动势的测定及其应用	208
项目设计五	211
项目扩展五	213
趣味实验五	216
小结五	217
习题五	219

附录 222

附录 I 希腊字母表	222
附录 II 常用的数学公式	222
附录 III 元素相对原子质量表	223
附录 IV 部分物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵及摩尔等压热容	225
附录 V 部分有机化合物的标准摩尔燃烧焓	228
附录 VI 水在不同温度下的饱和蒸气压	229

附录Ⅶ 水溶液中一些电极的标准电极电势.....	230
附录Ⅷ 物理化学主要研究方法.....	231
❶ 部分习题参考答案	233
❷ 参考文献	236



绪 论

化学与物理学之间有着紧密的联系。一方面, 化学反应时常伴有物理变化(如体积的变化、压力的变化、热效应、电效应、光效应等), 同时电磁场等物理因素的作用也都可能引起化学变化或影响化学变化的进行。另一方面, 分子中电子的运动, 原子的转动、振动, 原子相互间的作用力等微观物理运动形态, 则直接决定了物质的性质及化学反应能力。人们在长期的实践过程中注意到这种相互联系, 并且加以总结, 逐步形成一门独立的学科分支叫做物理化学。物理化学是从物质的物理现象和化学现象的联系入手来探求化学变化基本规律的一门科学, 在实训方法上也主要是采用物理学中的方法。

一、物理化学的基本内容

物理化学课程的基本内容包括: 化学热力学、量子力学、结构化学、统计热力学、界面性质、化学动力学、胶体分散系统与粗分散系统、电解质溶液与电化学系统等。但就内容范畴及研究方法来说可以概括为五个主要方面。

1. 化学热力学

化学热力学的研究对象是由大量粒子(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。它应用演绎法, 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 pVT 变化、相变化(物质的聚集状态的变化)、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(化学平衡规律)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。

2. 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的科学。一种化学制品的生产, 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。

3. 界面性质与分散性质

物质在通常条件下, 以气、液、固等聚集状态存在, 当两种以上聚集态共存时, 则在不

同聚集态（相）间形成界面层，它是两相之间的厚度约为几个分子大小的薄层。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，这些现象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。

4. 量子力学

量子力学的研究对象是由个别的电子和原子核组成的微观系统。量子力学是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应用经典力学（经典力学即以牛顿第一、第二、第三定律为支撑的牛顿力学理论），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。微观运动的三个主要特征是能量量子化、波粒二象性和测不准关系。这些事实决定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。

5. 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，进而推求系统的宏观性质。

二、物理量和单位

物理化学中涉及许多物理量。量是物理量的简称，凡是可以定量描述的物理现象都是物理量。一方面，量反映了属性的大小、轻重、长短或多少等概念；另一方面，量又反映了现象、物体和物质在性质上的区别。

从量的定义中可以看出，量有两个特征：一是可定性区别，二是可定量确定。定性区别是指量在物理属性上的差别，按物理属性可把量分为诸如几何量、力学量、电学量、热学量等不同类的量；定量确定是指确定具体的量的大小，要定量确定就要在同一类量中选出某一特定的量作为一个称之为单位的参考量，则这一类中的任何其他量都可用一个数与这个单位的乘积表示，而这个数就称为该量的数值。由数值乘单位就称为某一量的量值。

量可以是标量，也可以是矢量或张量。对量的定量表示，既可以使用符号（量的符号），也可以使用数值与单位之积，一般可表示为

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

式中， A 为某一物理量； $[A]$ 为物理量 A 的某一单位；而 $\{A\}$ 是量 A 以单位 $[A]$ 表示的数值。例如，体积 $V=10\text{m}^3$ ， V 是物理量体积的符号， m^3 是物理量体积的单位，10

是该体积以单位 m^3 表示时所对应的数值。物理量要同时用数值和单位来描述, 否则不能产生任何物理意义。

三、气体的 pVT 性质

1. 气体的性质

气体、液体和固体是物质的三种主要聚集状态, 符号分别为 g , l , s 。其中气体和液体统称为流体, 符号用 fl 表示; 液体和固体统称为凝聚相, 符号用 cd 表示。三种状态中, 固体虽然结构较复杂, 但粒子排布的规律性较强, 对它的研究已经有了较大的进展; 液体的结构最复杂, 人们对其认识还很不够; 气体则最为简单, 最容易用分子模型进行研究, 故对它的研究最多, 也最为透彻。

气体是物理化学研究的重要对象之一, 其在物理化学中具有极其重要的作用, 在学习物理化学课程之前, 首先要明确气体的基本性质。对于一定质量的某种气体, 用气体的压力、体积和温度就可以描述它所处的状态和性质。这种用来描述气体状态的物理量, 叫做气体的状态参量。气体的状态由温度、压力和体积共同决定。对于一定量的某种气体, 当描述它的三个状态参量都不变时, 说明气体已经处在一定的状态——平衡态; 当其中某个状态参量发生变化时, 必然会导致另外一个或两个状态参量随之而变。

(1) 气体的压力 由于分子的热运动, 气体分子不断地与容器壁碰撞。气体的压力就是气体对单位面积容器壁所产生的作用力, 用符号 p 表示。压力的国际单位为 Pa (帕), 常用单位有 atm , cmHg , mmHg , 换算关系为 $1\text{atm}=76\text{cmHg}=760\text{mmHg}=101325\text{Pa}$ 。

(2) 气体的体积 就是气体所占空间的大小, 用符号 V 表示。因为气体分子能够充满整个容器的空间, 通常气体的体积等于容器的容积。体积的国际单位是 m^3 , 常用单位有 dm^3 (或 L), cm^3 (或 mL)。其换算关系是 $1\text{m}^3=10^3\text{dm}^3$ (或 L) $=10^6\text{cm}^3$ (或 mL)。

(3) 气体的温度 即气体的冷热程度。温度有两种表示方法。国际单位制用热力学温度表示, 其符号为 T , 单位是 K (开尔文)。实际生活中还常用摄氏温度表示, 符号为 t , 单位是 $^{\circ}\text{C}$ (摄氏度)。热力学温度和摄氏温度的关系式是 $T/\text{K}=t/^{\circ}\text{C}+273.15$ 。

值得注意的是, 在今后物理化学课程的学习中所有基本公式中的温度均指热力学温度。

2. 理想气体状态方程

无论物质处于哪一种聚集状态, 都有许多宏观性质, 如压力 p , 体积 V , 温度 T , 密度 ρ , 热力学能 U 等。众多宏观性质中, p, V, T 三者是物理意义非常明确又易于直接测量的基本性质。对于一定量的纯物质, 只要其中任意两个量确定后, 第三个量即随之确定, 此时就说物质处于一定的状态。处于一定状态的物质, 各种宏观性质都有确定的值和确定的关系。联系 p, V, T 之间关系的方程称为状态方程。状态方程的建立常成为研究物质其他性质的基础。

对于气体在低压及较高温度下的行为, 在历史上曾经归纳出一些经验定律, 如波义耳-马略特定律, 查理-盖·吕萨克定律等。从这些经验定律可以导出低压下气体的 p, V, T 之间的关系式。即

$$pV=nRT \quad (0-1)$$

式中, n 是物质的量, 单位是 mol ; p 是压力, 单位是 Pa ; V 是气体的体积, 单位是

m^3 ; T 是热力学温度, 单位是 K ; R 是摩尔气体常数, 实践证明与气体种类无关, 通常计算中取 $R=8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$V_m = \frac{V}{n}$, 则 V_m 为摩尔体积, 即 1mol 物质所占有的体积, 常用单位是 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在外界条件相同的情况下, 气体的摩尔体积相同。在标准状况 (273.15K , 101.325kPa) 下, 1mol 任何理想气体所占的体积都约为 22.4L , 这个体积叫做该气体的摩尔体积, 单位是 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即标准状况下气体摩尔体积为 $22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 较精确的是: $V_m = 22.41410\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

式(0-1) $\div n$, 得

$$pV_m = RT \quad (0-2)$$

将物质的量的定义公式 $n = \frac{m}{M}$ 代入式(0-1), 得

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

即

$$M = \frac{mRT}{pV} \quad (0-3)$$

将密度的定义公式 $\rho = \frac{m}{V}$ 代入式(0-3), 得

$$M = \frac{\rho RT}{p}$$

即

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (0-4)$$

将式(0-1) ~ 式(0-4) 称为理想气体状态方程及其各种形式。其中, 通过式(0-3) 计算气体的摩尔质量 (M), 可用 M 来判断气体的种类; 式(0-4) 可用于求气体的密度。

3. 理想气体

把在任何温度、任何压力下都能严格遵从理想气体状态方程 ($pV=nRT$) 的气体叫做理想气体。理想气体实际上是一个科学的抽象概念, 客观上并不存在, 它只能看做是实际气体在压力很低时的一种极限情况。但是引入理想气体这样一个概念是很有用的, 一方面是它反映了任何气体在低压下的共性; 另一方面, 理想气体的 p , V , T 关系比较简单, 根据理想气体公式来处理问题所导出的一些关系式, 只要适当的予以修正就能用于非理想气体或实际气体。

理想气体在宏观上必须严格遵守理想气体状态方程, 其微观特征是: ①气体分子不占有体积, 分子本身大小可以略去不计。②气体分子之间无相互作用力, 分子彼此间的碰撞以及分子与器壁的碰撞是完全弹性的碰撞, 即在碰撞前后总动量不损失。

在本书中, 为了教学研究的方便, 若无特殊指明, 气体均为理想气体。



绪论扩展

一、物理化学发展史

随着无机化学和有机化学的发展, 化学家对化学现象的了解日益丰富、深化, 加之经典物理学的成熟, 使得探索化学反应规律性的理论研究被提到了日程上来。原子-分子学说、

气体分子运动学说、元素周期律和经典热力学的确立和形成，为物理化学的建立和发展开辟了道路。

从18世纪开始，对燃烧现象的认识以及利用燃烧反应产生的热作为动力的蒸汽机的产生促进了热力学和热化学的研究。到了19世纪，伏特（Anastasio Volta）发明电池和法拉第（Michael Faraday）发现电解定律促进了电化学的发展；古德贝格（Cato Maximillian Guldberg）和瓦格（Peter P Waage）确立质量作用定律促进了化学动力学的发展；格雷姆（Thomas Graham）提出胶体的概念促进了胶体化学的发展。一般认为，物理化学作为一门学科的正式形成，是从1877年德国化学家奥斯特瓦尔德（Friedrich Wilhelm Ostwald）和荷兰化学家范特霍夫（Jacobus Henricus Van't Hoff）创刊《物理化学杂志》开始的。

19世纪到20世纪初是化学热力学的发展和成熟时期，热力学第一定律和热力学第二定律被广泛应用于各种化学系统，特别是溶液系统的研究。在此期间，阿仑尼乌斯（Svante August Arrhenius）提出了电解质的电离学说，路易斯（Gilbert Newton Lewis）提出了处理非理想系统的逸度和活度概念以及测定方法，吉布斯（Josiah Willard Gibbs）提出了多相平衡系统的研究方法和相律，范特霍夫研究了化学平衡，能斯特（Walther Hermann Nernst）发现了热定理，德拜（Peter Joseph Wilhelm Debye）和休克尔（Erich Armand Arthur Joseph Hückel）提出了强电解质溶液的离子互吸理论，塔菲尔（J Tafel）提出了氢的超电势理论。到了20世纪20年代，经典热力学即平衡态热力学已经完善。20世纪70年代初，普里戈金（Ilya Prigogine）等提出耗散结构理论促进热力学从平衡态扩充到对非平衡态的研究。

化学动力学的研究起源于19世纪末，阿仑尼乌斯首先提出了化学反应活化能的概念。20世纪初，博登斯坦（Max Bodenstein）和能斯特提出了链反应机理，欣谢尔伍德（Sir Cril Hinshelwood）和谢苗诺夫（Nikolay Semyonov）发展了自由基链式反应动力学。20世纪60年代，随着激光技术的出现和实验技术的不断提高，动力学从宏观走向微观和超快速反应动力学的研究方向。微观动力学和激光化学是目前最活跃的研究领域之一。在实验中不但能控制化学反应的温度和压力等条件，同时还能对反应物分子的内部量子态、能量和空间取向实行控制。目前的反应时间分辨率已达到费秒数量级。若时间分辨率再提高2~3个数量级，人类将有可能彻底认识和操控反应过程。

20世纪是结构化学的重要发展时期，物理化学研究已深入到微观的原子和分子世界，改变了对分子内部结构的复杂性茫然的状况。20世纪初，劳厄（Max Theodor Felix Von Laue）和布拉格（William Henry Bragg）对X射线晶体结构的研究奠定了近代结晶化学的基础。鲍林（Linus Carl Pauling）等提出的杂化轨道理论以及氢键和电负性等概念，路易斯提出的共享电子对的共价键概念，鲍林和斯莱特（John Clarke Slater）完善的化学键价键方法，穆利肯（Robert Sanderson Mulliken）和洪特（Friedrich Hund）发展的分子轨道方法等使价键法和分子轨道法成为近代化学键理论的基础。20世纪50年代以后，实验技术的发展促进了从基态稳定分子进入各种激发态结构的研究。同时，在测定复杂生物大分子晶体结构，如青霉素、维生素B₁₂、蛋白质、胰岛素的结构和脱氧核糖核酸的螺旋体构型等方面获得成功。电子能谱的出现又使结构化学研究能够从物体的体相转到表面相，对于固体表面和催化剂而言，这是一个非常有效的研究方法。结构化学的研究对象正从一般键合分子扩展到准键合分子、范德华分子、原子簇、分子簇和非化学计量化合物。

随着计算机技术的发展，物理化学的分支——量子化学应运而生。1926年，量子力学研究的兴起，不但在物理学中掀起了高潮，对物理化学研究也给以很大的冲击，它促进了对

分子微观结构的认识。福井谦一 (Fukui Kenichi) 提出的前线轨道理论以及伍德沃德 (Robert Burns Woodward) 和霍夫曼 (Roald Hoffmann) 提出的分子轨道对称守恒原理的建立是量子化学的重要发展。波普尔 (John Anthony Pople) 发展的半经验和从头计算法为量子化学的广泛应用奠定了基础。目前, 量子化学已成为研究分子和材料性质的重要方法之一。

材料的性能不仅与结构有关, 同时还与分散度有关。传统上, 人们比较重视宏观物质和分子分散的微观系统的研究, 对分子聚集体构成的介观领域 (如胶体和粗分散系统) 亦有所研究, 但侧重在液相和气相分散系统, 而对固相分散系统重视不够。到了 20 世纪 80 年代以后, 人们才对这个领域重视起来, 发现了许多奇异现象。目前, 三维尺寸在 1~100nm 的纳米系统已成为材料、化学、物理等学科的前沿研究热点。

中国物理化学的发展历史以 1949 年中华人民共和国成立为界, 大致可以分为两个阶段。在 20 世纪 30~40 年代, 尽管当时物质条件薄弱, 但老一辈物理化学家不仅在化学热力学、电化学、胶体和表面化学、分子光谱学、X 射线结晶学、量子化学等方面做出了相当的成绩, 而且培养了许多物理化学方面的人才。自那以后经过几十年的努力, 在各个高等学校设置物理化学教研室进行人才培养的同时, 还在中国科学院各有关研究所和各重点高等学校建立了物理化学研究室, 在结构化学、量子化学、催化、电化学、分子反应动力学等方面取得了可喜的成绩。

二、著名物理学家

1. 吉布斯 (Josiah Willard Gibbs, 1839~1903 年)

吉布斯是美国物理化学家, 1839 年 2 月 11 日生于康涅狄格州的纽黑文, 其父为耶鲁学院教授。吉布斯 1854~1858 年在耶鲁学院学习, 24 岁获博士学位后留校任助教。1866~1868 年留学法国和德国。1869 年回校任教。吉布斯在 1873~1878 年发表了三篇论文, 采用严谨的逻辑推理, 导出大量的热力学公式, 特别是引进化学势来处理热力学问题, 在此基础上建立了关于物相变化的相律, 为化学热力学的发展做出了重大的贡献。1902 年, 他把玻尔兹曼和麦克斯韦所创立的统计理论推广和发展成为系统理论, 从而创立了近代物理学的吉布斯统计理论及其研究方法。他还发表了有关矢量分析的论文和著作, 奠定了这个数学分支的基础。此外, 他在天文学、光的电磁理论、傅里叶级数等方面也有一些论述。主要著作有《图解方法在流体热力学中的应用》、《论多相物质的平衡》、《统计力学的基本原理》等。吉布斯治学严谨、成绩显著, 逝世 47 年后被选入纽约大学的美国名人馆, 并立半身像。



2. 玻耳兹曼 (Ludwig Boltzmann, 1844~1906 年)

玻耳兹曼是德裔奥地利物理学家, 1844 年 2 月 20 日生于“音乐之都”维也纳, 但是家庭经济状况极端困难。青少年时代的玻耳兹曼聪明伶俐、志趣广泛, 学习成绩始终在班上名列前茅。1863 年, 进入著名的维也纳大学学习物理学和数学专业。大学毕业后, 继续攻读博士学位。1866 年 2 月 6 日, 不满 22 岁的玻耳兹曼完成了他的博士论文——《力学在热力学第二定律中的地位和作用》。1868 年, 他在《关于运动质点活力平衡研究》的文章中把麦克斯韦的气体分子速度分布律从单原子气体推广到多原子乃至用质



点系看待分子系统平衡态的情况，把统计学的思想引入分子运动论。1869年，他受聘于奥地利的格拉茨大学继任马赫的数学物理学讲师职位。玻耳兹曼通过熵与概率的联系直接沟通了热力学系统的宏观与微观之间的关联，并对热力学第二定律进行了微观解释。他认为热力学第二定律所禁止的过程并不是绝对不可能发生的，只是出现的概率极小而已，但仍然是非零的。《气体理论讲义》是他的经典名著。

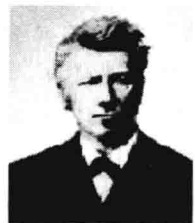
3. 阿仑尼乌斯 (Svante August Arrhenius, 1859~1927年)

阿仑尼乌斯是瑞典物理化学家，1859年2月19日生于瑞典乌普萨拉附近的维克。父亲早年毕业于乌普萨拉大学，曾在维克经营过地产，1860年出任乌普萨拉大学的总务长。阿仑尼乌斯从小聪明，6岁协助父亲算账。1876年，17岁的阿仑尼乌斯考取乌普萨拉大学。他最喜欢选读数学、物理、化学等理科课程，只用两年就通过了学士学位的考试。1878年开始专门攻读物理学的博士学位。1881年，他到斯德哥尔摩大学深造，毕业后留校。1885年被聘为物理化学副教授，1895年他成为德国电化学学会会员，次年出任斯德哥尔摩大学校长。阿仑尼乌斯刻苦钻研，具有很强的实验能力。他提出了酸、碱的定义，解释了反应速率与温度的关系，提出活化能的概念及与反应热的关系等。由于阿仑尼乌斯在化学领域的卓越成就，1903年获得诺贝尔化学奖，成为瑞典第一位获此科学大奖的科学家。其主要著作有《天体物理学教科书》、《免疫化学》、《生物化学中的定量定律》等。



4. 范特霍夫 (Jacobus Henricus Van' t Hoff, 1852~1911年)

范特霍夫是荷兰化学家，1852年8月30日生于鹿特丹一个医生家庭，上中学时就迷上了化学，经常从事小实验。1869年范特霍夫入德尔夫特高等工艺学校学习技术，1871年入莱顿大学主攻数学，1872年去波恩跟凯库勒学习，后来又转巴黎受教于武兹，22岁获博士学位，先后任化学、矿物学和地质学教授。1885年他被选为荷兰皇家学会会员。范特霍夫首次提出碳原子具有正四面体构型的立体思想，弄清了有机物旋光异构的原因，开创出立体化学的新领域。在物理化学方面，他研究过质量作用定律，发展了近代溶液理论（包括渗透压、凝固点、沸点和蒸气压理论），并用相律研究盐的结晶过程。主要著作有《空间化学引论》、《化学动力学研究》、《数量、质量和时间方面的化学原理》等，并与奥斯特瓦尔德一起创办了《物理化学杂志》。1901年，因溶液渗透压和化学动力学的研究成果，他成为第一位诺贝尔化学奖获得者。范特霍夫精心研究科学思维方法，极力推崇科学思维，并认为卓越的科学家都有这种优秀素质，他具有从实验现象中寻找普遍规律性的高超本领。



5. 奥斯特瓦尔德 (Friedrich Wilhelm Ostwald, 1853~1932年)

1853年，奥斯特瓦尔德生于拉脱维亚的里加，后入德国籍。少年时代就对化学产生浓厚的兴趣，1872年进入多尔帕特大学学习，1875年获学士学位，1877年获硕士学位，1878年获博士学位，1882年担任里加大学化学教授，主要从事化学反应动力学的研究。奥斯特瓦尔德是阿仑尼乌斯电离理论的支持者，并以此理论研究了溶液的电导和酸的催化作用。1888年提出了稀释定律和酸的催化理论；将质量作用定律应用于电解质的电离，引入了解离常数的概念；提出了溶度积的概念。这些定律和概念，对物理化学学科的发展有着重要的

作用。奥斯特瓦尔德在1901年提出了著名的现代催化剂概念：凡能够改变反应速率，而本身不进入化学反应的最终产物分子组成中的物质称为催化剂；催化剂只能改变达到平衡的速率，而不能改变热力学平衡。1902年，他研制成用氨制硝酸并获得专利，具有重大工业价值。由于在催化作用和化学平衡及化学反应速率等方面，做出了突出贡献，1909年成为第九位诺贝尔化学奖的获得者。他是世界上第一份《物理化学杂志》的创办者之一，一生对物理化学学科的建立做出了重要贡献。后人对他有“物理化学之父”的称谓。他对分析化学亦有研究，著有《分析化学基础》，对分析化学有精辟的解释。奥斯特瓦尔德不仅是一位科学家，而且是一位哲学家，对哲学和心理学亦有研究。他主张用能量来解释物理现象，但他不相信原子的存在。



6. 朗格缪尔 (Irying Langmuir, 1881~1957 年)

朗格缪尔于1881年1月31日在美国纽约出生，毕业于哥伦比亚大学采矿系。1903年为采矿工程师，此后去德国留学，在格丁根大学研究院攻读博士学位，在著名化学家能斯特教授的指导下，研究铂丝对各种气体的分解作用，1906年获得格丁根大学哲学博士学位。回美国后，到新泽西州史蒂文森工学院任教。1909年，受聘到美国通用电气公司斯克内塔迪电气工程实验室任专职研究员，1932年担任了该实验室主任。他重视实践，治学严谨，把主要精力都用在科学实验上，一生的研究成果都是在这间实验室里完成的。



朗格缪尔研究了不同气体对钨丝的作用，从而发明了充气灯泡，使发光率和使用寿命均得到提高。1918年发现氢气在高温下吸收大量热会解离成氢原子。经过15年的持续研究，终于在1927年发明了因解离氢原子再结合而产生高温，用以焊接金属的原子氢焊接法。1919~1921年，他研究了化学键理论，并发表了有关论文，提出了原子结构的理论模型。1913~1942年，他还对物质的表面现象进行了研究，开拓了化学学科的新领域——界面化学。1916年，他发表论文《固体与液体的基本性质》，文中首次提出了固体吸附气体分子的单分子吸附层理论，并推导出吸附表面平衡过程的朗格缪尔等温吸附式。他在液体表面有机化合物的物理化学性质方面进行了大量研究。对单分子膜的研究促进了催化吸附理论的研究，对有机合成和石油炼制工业的发展均有重要作用，同时也促进了酶、维生素等生命物质的研究。在大气科学方面，他与谢弗尔合作，成功地实现了人工降雨。他一生发表了200余篇论文，获得了63项专利，去世后被收入《欧文·朗格缪尔文集》中，该文集成为物理和化学工作者不可缺少的参考书。

朗格缪尔因对表面化学研究的功绩而获得1932年诺贝尔化学奖。这在工业企业界的研究人员中还是首例。他还两次获得尼科尔奖章。朗格缪尔的科研活动和所取得的成果，对工业企业界产生了巨大影响，从而促进了工业企业科学研究的发展和科技进步。

7. 能斯特 (Walther Hermann Nernst, 1864~1941 年)

能斯特，德国物理化学家，1864年6月25日生于波兰布里森。他从小爱好文学，后来在化学老师影响下对化学和物理学产生了浓厚的兴趣。他曾在苏黎世大学和格拉茨堡大学学习，并于1887年在维尔茨堡大学获得了哲学博士学位；同年，在莱比锡大学任奥斯特瓦尔德教授的助教；1891年任格丁根大学副教授；1894年升为物理化学教授，主持物理化学教