



普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
国家工科基础化学课程教学基地规划教材  
高等学校理工科化学化工类规划教材

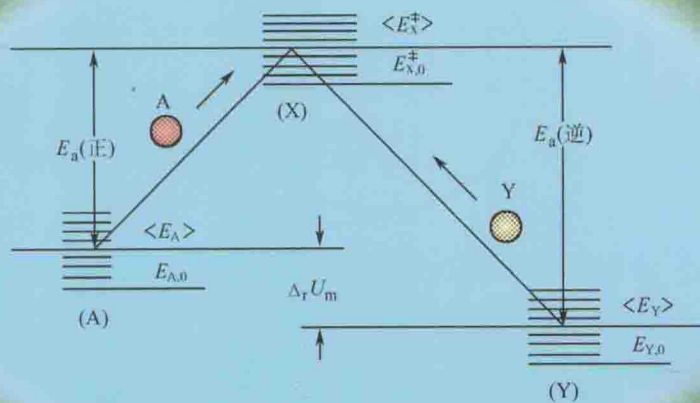
国家精品课程教材

# 物理化学简明教程

PRINCIPAL PHYSICAL CHEMISTRY

傅玉普 主编

(第三版)



大连理工大学出版社  
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS



普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
国家工科基础化学课程教学基地规划教材  
高等学校理工科化学化工类规划教材

# 物理化学简明教程

PRINCIPAL PHYSICAL CHEMISTRY

(第三版)

主 编 傅玉普

修 订 田东旭 石 川



大连理工大学出版社

□

SS

## 图书在版编目(CIP)数据

物理化学简明教程/傅玉普主编. —3版. —大连:  
大连理工大学出版社, 2014. 2  
ISBN 978-7-5611-8589-6

I. ①物… II. ①傅… 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 022044 号

### 大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84703636

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

丹东新东方彩色包装印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

---

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:26.5 字数:645千字  
2003年8月第1版 2014年2月第3版  
2014年2月第1次印刷

---

责任编辑:刘新彦 于建辉 责任校对:庞 丽  
封面设计:宋 蕾

---

ISBN 978-7-5611-8589-6

定 价:45.00元

# 前 言

本教材自 2003 年 8 月出版以来,受到了广大读者,特别是相关高校师生的厚爱,并被许多高校选作教材。本教材于 2006 年初入选普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本教材在编写及修订过程中贯彻如下指导原则:

(1) 注意对传统教学内容的及时更新,提高课程教学内容的严谨性和科学性

物理化学许多传统教学内容中,某些定义、原理、概念的表述近 20 年来已作了许多更新,多半是采用 IUPAC 的建议或 ISO 以及 GB 中的规定。例如,热力学能的定义,功的定义及其正、负号的规定,反应进度的定义,标准态的规定,标准摩尔生成焓及标准摩尔燃烧焓的定义,混合物和溶液的区分及其组成标度的规定,渗透因子的定义,标准平衡常数的定义,转化速率的定义,活化能的定义,催化剂的定义,胶体分散系统的定义等,本书参照相关标准作了全面及时的更新,以不断提高教学内容的严谨性和科学性。

(2) 适度反映现代物理化学发展的新动向、新趋势和新应用,力促课程教学内容的时代性和前瞻性

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,从宏观向微观和介观(纳米级),从体相向表面相,从线性向非线性,从皮秒向飞秒发展。此外,现代物理化学发展的许多成果在高新技术中都得到重要应用。因此,本书在加强三基本教学的同时,注意处理好加强基础与适度反映学科领域发展前沿的关系。我们在内容的取舍安排上,把以上的发展趋势作为一条主线贯穿始终。同时还简要介绍一些涉及物理化学原理的新技术和新应用,以利于开阔学生的知识视野,启迪他们创新的欲望。力促课程教学内容的时代性和前瞻性。

(3) 针对物理化学课程内容抽象难懂的特点,尽量增加生动的实例及直观的插图,体现课程教学内容的趣味性和直观性

物理化学的基本原理,可以说是博、大、精、深,一些定义、定律及公式,其适用条件十分严格。因此,为帮助学生脱困、解难,本书在编写时力求多举生动、有趣的与生活、生产、科学实验有关的应用实例或例题并配以形象、直观的插图,以帮助学生准确理解抽象难懂的物理化学原理。

(4) 积极贯彻国家标准,注意内容表述上的标准化、规范化,强化课程教学内容的先进性和通用性

1984 年,国务院公布《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》。国家技术监督局于 1982、1986、1993 年先后颁布《中华人民共和国国家标准》,即 GB 3100~3102—1982、1986、1993《量和单位》。自 1982 年至今 20 余年间公开出版的物理化学教材中,能全面、准确地贯

彻国家标准的为数并不多,甚至近年来出版的某些物理化学教材及参考书仍不符合国家标准。例如,“有量纲”、“无量纲”、“有单位”、“无单位”、“摩尔数”、“原子量”、“分子量”、“潜热”、“显热”、“恒容热效应”、“恒压热效应”、“摩尔反应”、“一个单位反应”、“理想溶液”、“几率”、“离子淌度”、“胶体溶液”、“亲液溶胶”、“憎液溶胶”、“TK”、“ $n \text{ mol}$ ”以及把 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 、 $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ 、 $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ 、 $\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ 分别称为“蒸发热”、“标准摩尔反应热”、“标准摩尔生成热”、“标准摩尔燃烧热”等,仍充斥在许多教材之中;甚至有的教材仍规定 $p^{\ominus} = 1 \text{ atm}$ 或 $p^{\ominus} = 101\,325 \text{ Pa}$ ;有的在定义物理量时指定或暗含单位;有的把量纲和单位相混淆。按 GB 3102.8—1993 的规定,这些都是不标准、不规范、过时或被废止的。本书则高度重视这些问题,力求全面、准确地贯彻国家标准,以强化教学内容表述上的标准化、规范化,使教材更具先进性和通用性。

本次修订则着力于打造一个更加清晰、规范、顺畅、适用,有工科特色的物理化学课程的总体框架:以化学热力学、化学动力学为理论基础,以集中解决物质变化过程(单纯  $p$ 、 $V$ 、 $T$  变化,相变化,化学变化)的平衡与速率问题为主线,来布局全书的各个章节和内容,从而达到夯实基础,严谨概念,突出要领,巧于综合,合理应用,激发创新的目的。

本书第一版由傅玉普主编,傅玉普、郝策、蒋山编著;第二版由傅玉普、王新平主编,傅玉普、王新平、郝策、蒋山编著;参加本书第三版修订工作的有石川(第 0~4 章)、田东旭(第 5~9 章),全书由傅玉普统稿并最后定稿。

本书全部习题由《物理化学学习指导》(第四版,傅玉普、林青松、王新平主编)一书给出解答。

对于书中不妥之处,恳请同行专家、广大读者批评指正。大家有任何意见或建议,请通过以下方式与出版社联系:

邮箱 jcf@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编者

于大连理工大学

2014 年 2 月

# 【本书所用符号】

## 一、主要物理量符号

### 拉丁文字母

- $A$  亥姆霍茨函数  
 $A_s$  截面面积,接触面面积,界面面积  
 $A$  化学亲和势  
 $A_r$  相对原子质量  
 $a$  活度,范德华参量,表面积  
 $B$  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,组分数,分子浓度  
 $c_B$  物质 B 的量浓度或 B 的浓度  
 $D$  扩散系数,切变速度  
 $d$  直径  
 $E$  能量,活化能,电极电势  
 $E_{MF}$  电池电动势  
 $e$  电子电荷  
 $F$  自由度,法拉第常量,摩尔流量  
 $f$  自由度,活度因子,活化碰撞分数  
 $G$  吉布斯函数,电导  
 $g$  统计权重(简并度),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,转动惯量  
 $J$  转动量子数,分压商,广义通量  
 $j$  电流密度  
 $K$  平衡常数,电导池常数  
 $K^\ominus$  标准平衡常数  
 $k_f$  熔点下降系数  
 $k_b$  沸点升高系数  
 $k$  玻耳兹曼常量,反应速率系数,亨利系数,吸附速率系数  
 $k_0$  指[数]前参量  
 $L$  阿伏加德罗常量,长度,唯象系数  
 $l$  长度,距离  
 $M$  摩尔质量

- $M_r$  相对摩尔质量  
 $m$  质量  
 $N$  系统数目  
 $N$  粒子数  
 $n$  物质的量,反应级数,折光指数,体积粒子数  
 $P$  概率因子,概率,总熵产生速率,功率  
 $p$  压力  
 $\tilde{p}$  逸度  
 $Q$  热量,电量,体积流量  
 $q$  粒子配分函数  
 $R$  摩尔气体常量,电阻,半径,核间距  
 $r$  半径,距离,摩尔比  
 $S$  熵,物种数  
 $s$  铺展系数  
 $T$  热力学温度,透光率  
 $t_{1/2}$  半衰期  
 $t$  摄氏温度,时间,迁移数  
 $U$  热力学能,能量  
 $u$  离子电迁移率  
 $u_r$  相对速率  
 $V$  体积  
 $v$  振动量子数,速度,反应速率  
 $W$  功,分布的微态数  
 $w$  质量分数  
 $X_B$  偏摩尔量  
 $x$  物质的量分数,转化率  
 $z$  离子价数  
 $y$  物质的量分数(气相)  
 $Z$  系统配分函数,碰撞数,电荷数

### 希腊文字母

- $\alpha$  反应级数,电离度  
 $\beta$  反应级数  
 $\Gamma$  表面过剩物质的量,吸附量  
 $\gamma$  活度因子  
 $\gamma$  相  
 $\delta$  距离,厚度

$\epsilon$	能量,介电常数
$\zeta$	动电电势
$\eta$	黏度,超电势
$\Theta$	特征温度
$\theta$	覆盖度,接触角,散射角,角度
$\kappa$	电导率,德拜参量
$\Delta_m$	摩尔电导率
$\lambda$	波长
$\mu$	化学势,折合质量,焦汤系数
$\nu$	化学计量数,频率
$\omega$	角速度
$\xi$	反应进度
$\dot{\xi}$	化学反应转化速率
$\Pi$	渗透压,表面压力
$\rho$	体积质量,电阻率
$\sigma$	表面张力,面积,碰撞截面,对称数,熵产生速率
$\tau$	时间,停留时间,体积
$\varphi$	体积分数,逸度因子,渗透因子,角度
$\phi$	量子效率,相数,电势
$\chi$	表面电势
$\psi$	波函数
$\Omega$	系统总微态数

## 二、符号的上标

*	纯物质,吸附位
⊖	标准态
‡	活化态,过渡态

## 三、符号的下标

A	物质 A
aq	水溶液
B	物质 B,偏摩尔
b	沸腾
$b$	质量摩尔浓度
c	燃烧,临界态
d	分解,扩散,解吸
e	电子
ex	(外)
eq	平衡
f	生成
fus	熔化
g	气态
H	定焓

$i$	$i=1,2,3,\dots$
$j$	$j=1,2,3,\dots$
l	液态
$m$	质量
$m$	摩尔
$n$	核
$p$	定压
$r$	半径
$r$	转动,反应,可逆,对比,相对
S	定熵
su	环境
s	固态
sln	溶液
sub	升华
T	定温
t	平动
trs	晶型转化
U	定热力学能
V	定容
v	振动
vap	蒸发
$x$	物质的量分数
Y	物质 Y
Z	物质 Z

## 四、符号的侧标

(A)	物质 A
(B)	物质 B
(c)	物质的量浓度
(g)	气体
(l)	液体
(s)	固体
(cr)	晶体
(gm)	气体混合物
(pgm)	完全(理想)气体混合物
(STP)	标准状况(标准温度压力)
(T)	热力学温度
( $x$ )	物质的量分数
(Y)	物质 Y
(Z)	物质 Z
( $\alpha$ )	相
( $\beta$ )	相

# 目 录

## 第 0 章 物理化学概论 /1

- 0.1 物理化学课程的基本内容 /1
- 0.2 物理化学的研究方法 /4
- 0.3 物理化学的量、量纲及量的单位 /5

## 第 1 章 化学热力学基础 /12

- 1.0 化学热力学理论的基础和方法 /12
- I 热力学基本概念、热、功 /13
  - 1.1 热力学基本概念 /13
  - 1.2 热、功 /24
  - 1.3 可逆过程、可逆过程的体积功 /26
- II 热力学第一定律 /29
  - 1.4 热力学能、热力学第一定律 /29
  - 1.5 定容热、定压热及焓 /31
  - 1.6 热力学第一定律的应用 /32
  - 1.7 节流过程、焦耳-汤姆生效应 /47
- III 热力学第二定律 /50
  - 1.8 热转化为功的限度、卡诺循环 /50
  - 1.9 热力学第二定律的经典表述 /51
  - 1.10 熵、热力学第二定律的数学表达式 /52
  - 1.11 系统熵变的计算 /55
- IV 热力学第三定律 /61
  - 1.12 热力学第三定律 /61
  - 1.13 化学反应熵变的计算 /62
- V 熵与无序和有序 /63

- 1.14 熵是系统无序度的量度 /63
- 1.15 熵与热力学概率 /63
- 1.16 熵与生命及耗散结构 /64
- VI 亥姆霍茨函数、吉布斯函数 /65
  - 1.17 亥姆霍茨函数、亥姆霍茨函数判据 /65
  - 1.18 吉布斯函数、吉布斯函数判据 /66
  - 1.19  $p$ 、 $V$ 、 $T$  变化及相变化过程  $\Delta A$ 、 $\Delta G$  的计算 /67
- VII 热力学函数的基本关系式 /70
  - 1.20 热力学基本方程、吉布斯-亥姆霍茨方程 /70
  - 1.21 麦克斯韦关系式、热力学状态方程 /71
- VIII 化学势 /74
  - 1.22 多组分系统及其组成标度 /74
  - 1.23 摩尔量与偏摩尔量 /77
  - 1.24 化学势与化学势判据 /79
  - 1.25 气体的化学势、逸度 /83
- 习 题 /85
- 计算题答案 /93

## 第 2 章 相平衡热力学 /94

- 2.0 相平衡热力学研究的内容和方法 /94
- I 相 律 /95
  - 2.1 相 律 /95
- II 单组分系统相平衡热力学 /99
  - 2.2 克拉珀龙方程 /99



2.3 克劳休斯-克拉珀龙方程 /101

### III 多组分系统相平衡热力学 /104

2.4 拉乌尔定律、亨利定律 /104

2.5 理想液态混合物 /106

2.6 理想稀溶液 /111

2.7 理想稀溶液的分配定律 /114

2.8 理想稀溶液的依数性 /115

2.9 真实液态混合物、真实溶液、活度 /119

习题 /122

计算题答案 /125

## 第3章 相平衡强度状态图 /127

3.0 相平衡强度状态图研究的内容 /127

### I 单组分系统相图 /127

3.1 单组分系统的  $p$ - $T$  图 /127

### II 二组分系统相图 /131

3.2 二组分系统气液平衡相图 /131

3.3 二组分系统液液、气液平衡相图 /139

3.4 二组分系统固液平衡相图 /144

### III 三组分系统相图 /153

3.5 三组分系统相图的等边三角形表示法 /153

3.6 三组分部分互溶系统的溶解度图 /155

3.7 三组分系统的盐类溶解度图 /155

习题 /156

计算题答案 /161

## 第4章 化学平衡热力学 /162

4.0 化学平衡热力学研究的内容 /162

### I 化学反应标准平衡常数 /164

4.1 化学反应标准平衡常数的定义 /164

4.2 化学反应标准平衡常数的热力学算法 /166

4.3 化学反应标准平衡常数与

温度的关系 /168

### II 化学反应标准平衡常数的应用 /170

4.4 理想气体混合物反应的化学平衡 /170

4.5 真实气体混合物反应的化学平衡 /171

4.6 理想气体与纯固体(或纯液体)反应的化学平衡 /172

4.7 范特荷夫定温方程、化学反应方向的判断 /173

4.8 反应物的平衡转化率及系统平衡组成的计算 /176

4.9 各种因素对化学平衡移动的影响 /178

4.10 液态混合物中反应的化学平衡 /182

4.11 液态溶液中反应的化学平衡 /183

4.12 同时反应的化学平衡 /183

4.13 耦合反应的化学平衡 /185

习题 /186

计算题答案 /190

## 第5章 统计热力学初步 /191

5.0 统计热力学研究的内容和方法 /191

### I 分布、分布的概率 /194

5.1 能级分布、状态分布 /194

5.2 分布的概率 /195

5.3 平衡分布、摘取最大项原理 /196

### II 系综方法 /197

5.4 系综概念、统计热力学基本假设 /197

5.5 正则系综的系统态分布及概率 /199

### III 玻耳兹曼分布律、粒子配分函数 /200

5.6 玻耳兹曼分布律 /200

5.7 粒子配分函数 /201

5.8	热力学量与配分函数的关系	/205
IV	统计热力学对理想气体的应用	/208
5.9	理想气体的统计热力学模型、 热容	/208
5.10	理想气体的熵	/209
5.11	理想气体化学反应 标准平衡常数	/210
	习 题	/211
	计算题答案	/213

## 第 6 章 化学动力学基础 /214

6.0	化学动力学研究的 内容和方法	/214
I	化学反应速率与浓度的关系	/215
6.1	化学反应速率的定义	/215
6.2	化学反应速率方程	/216
6.3	化学反应速率方程的 建立方法	/224
6.4	化学反应机理、元反应	/228
II	化学反应速率与温度的关系	/230
6.5	化学反应速率与温度关系的 经验方程	/230
6.6	活化能 $E_a$ 及指前参量 $k_0$	/231
III	复合反应动力学	/236
6.7	基本型的复合反应	/236
6.8	复合反应速率方程的 近似处理法	/243
6.9	链反应	/246
IV	催化剂对化学反应速率的影响	/249
6.10	催化剂、催化作用	/249
6.11	催化剂的基本知识及 主要类型	/251
V	元反应的速率理论	/253
6.12	简单碰撞理论	/253
6.13	活化络合物理论	/257
6.14	微观反应动力学	/259
VI	应用化学动力学	/262
6.15	溶液中反应动力学	/262

6.16	酶催化反应动力学	/264
6.17	生化反应动力学	/267
	习 题	/269
	计算题答案	/275

## 第 7 章 界面层的平衡与速率 /277

7.0	界面层研究的内容和方法	/277
I	表面张力、表面能	/279
7.1	表面张力	/279
7.2	高度分散系统的表面能	/280
7.3	影响表面张力的因素	/280
II	液体表面的热力学性质	/281
7.4	弯曲液面的附加压力	/281
7.5	弯曲液面的饱和蒸气压	/283
7.6	润湿及其类型	/285
7.7	毛细管现象	/287
III	新相生成的热力学及动力学	/287
7.8	新相生成与亚稳状态	/287
7.9	新相生成的热力学及 动力学	/288
IV	吸附作用	/290
7.10	溶液界面上的吸附	/290
7.11	表面活性剂	/291
7.12	固体表面对气体的吸附	/296
V	界面层的反应动力学	/301
7.13	气-固相催化反应的机理	/301
7.14	气-固相表面催化反应动力学、 表观活化能	/302
7.15	液-固相反应动力学	/304
7.16	液-液相反应动力学	/305
	习 题	/305
	计算题答案	/309

## 第 8 章 电化学及光化学反应的平衡与速率 /310

8.0	电化学及光化学反应的平衡与 速率研究的内容和方法	/310
I	电解质溶液的电荷传导性质	/311
8.1	电解质溶液	/311
8.2	电导、电导率及摩尔电导率	/312

8.3	离子电迁移率、 离子独立运动定律	/315
8.4	离子迁移数	/316
II	电解质溶液的热力学性质	/317
8.5	离子的平均活度、 平均活度因子	/317
8.6	电解质溶液的离子强度	/320
8.7	电解质溶液的离子互吸理论	/321
8.8	弱电解质的电离平衡	/323
III	电化学系统	/324
8.9	电化学系统及其相间电势差	/324
8.10	电池	/326
IV	电化学反应的平衡	/329
8.11	原电池电动势的定义	/329
8.12	能斯特方程	/331
V	电化学反应的速率	/339
8.13	电化学反应速率、 交换电流密度	/339
8.14	极化、超电势	/340
8.15	电催化反应动力学	/343
VI	应用电化学	/345
8.16	电解池、电极反应的竞争	/345
8.17	化学电源	/349
8.18	金属的电化学腐蚀与防腐	/352
8.19	金属表面精饰及其动力学	/353
8.20	电化学合成	/354
8.21	生物电化学	/355
8.22	电化学传感器	/357
VII	光化学反应的平衡与速率	/358
8.23	光化学反应的基本概念	/358
8.24	光化学反应的平衡与速率	/363
	习题	/366
	计算题答案	/371

## 第9章 胶体分散系统及粗分散系统 /373

9.0	胶体分散系统及粗分散系统
-----	--------------

	研究的内容和方法	/373
I	胶体分散系统(1)	
	憎液胶体——溶胶	/375
9.1	溶胶	/375
9.2	溶胶的性质	/376
9.3	溶胶的稳定	/382
9.4	溶胶的聚沉	/384
II	胶体分散系统(2)	
	缔合胶体——缔合胶束溶液	/385
9.5	缔合胶束溶液的性质和应用	/385
III	胶体分散系统(3)	
	亲液胶体——大分子溶液	/387
9.6	大分子溶液的性质和应用	/387
IV	粗分散系统	/391
9.7	乳状液	/391
9.8	泡沫、悬浮液及悬浮体	/393
V	微乳状液	/393
9.9	微乳状液的定义、 类型及结构	/394
9.10	微乳状液的性质和应用	/395
	习题	/396
	计算题答案	/398

## 附录 /399

附录 I	基本物理常量	/399
附录 II	中华人民共和国法定 计量单位	/399
附录 III	物质的标准摩尔生成焓[变]、 标准摩尔生成吉布斯函数[变]、 标准摩尔熵和摩尔热容	/401
附录 IV	某些有机化合物的标准摩尔 燃烧焓(25℃)	/404
参考书目		/405
编后说明		/406
名词索引		/410

# 物理化学概论

## 0.1 物理化学课程的基本内容

物理化学是化学科学中的一个分支。物理化学研究物质系统发生压力( $p$ )、体积( $V$ )、温度( $T$ )变化,相变化和化学变化过程的基本原理,主要是平衡规律和速率规律以及与这些变化规律有密切联系的物质的结构及性质(宏观性质、微观性质、界面性质和分散性质等)。

作为物理化学课程本书包括:化学热力学基础、相平衡热力学、相平衡强度状态图、化学平衡热力学、统计热力学初步、化学动力学基础、界面层的平衡与速率、电化学及光化学反应的平衡与速率、胶体分散系统及粗分散系统,共9章。但就内容范畴及研究方法来说可以概括为以下五个主要方面:

### 0.1.1 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( $S$ )、亥姆霍茨函数( $A$ )、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8个最基本的热力学函数。应用演绎法,经过逻辑推理,导出一系列热力学公式及结论(作为热力学基础)。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,从而为认识能量守恒定律,即热力学第一定律的实质奠定了实验基础。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)克劳休斯(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  $\text{NH}_3$  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 世纪中叶开始,热力学从平衡态向非平衡态迅速发展,逐步形成了非平衡态热力学理论。20 世纪 60 年代,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,并为热力学更为广泛地应用创造了条件。

### 0.1.2 量子力学

量子力学研究的对象是由个别电子和原子核组成的微观系统,它研究的是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。

玻恩(Born M)于 1925 年,薛定谔(Schrödinger E)于 1926 年先后发现了量子力学规律,为量子力学的建立与发展奠定了基础。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。Born 假定  $|\Psi|^2$  表示  $t$  时刻粒子在空间位置  $(x, y, z)$  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,探求原子结构、分子结构,从而揭示化学键的本质,明了波谱原理,了解物质的性质与其结构的内在关系则构成了结构化学研究的内容。现代物理化学已从宏观向微观迅速发展。

本书虽不包括量子力学及结构化学,但在统计热力学、电化学及光化学反应的平衡与速率等章节中却涉及能量量子化、量子力学能级公式、能级分布、能级跃迁、量子效率、状态分布等量子力学的概念与结论,届时将直接引用。

### 0.1.3 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,宏观系统的性质必然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,因而可以运用统计学原理,利用粒子的微观量求大量粒子行为的统计平均值,进而推求系统的宏观性质。

统计热力学所研究的内容可分为平衡态统计热力学和非平衡态统计热力学。前者研究讨论系统的平衡规律,理论发展比较完善,应用亦较为广泛,本课程介绍的主要是这部分内容;后者所研究的是输运过程,发展尚不够完善,对这部分内容本课程不加涉及,需要时可阅读有关专著。

早期,统计热力学所用的是经典统计方法。1925 年起发展起了量子力学,随之建立起

量子统计方法,考虑到是否受保里(Pauli)原理限制,量子统计又分为不受保里原理限制的玻色-爱因斯坦(Bose-Einstein)统计和受保里原理限制的费米-狄拉克(Fermi-Dirac)统计。虽然它们各自的出发点不同,但彼此仍可以沟通。

本书从吉布斯(Gibbs J W)发展的系综原理出发(亦称 Gibbs 统计),进而过渡到麦克斯韦-玻耳兹曼(Maxwell-Boltzmann)分布原理,所涉及的内容都满足经典统计的条件,但又以能量量子化的观点导出各重要公式,通过粒子的配分函数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。

### 0.1.4 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、微波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的科学,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 C M)和瓦格(Waage P)首先提出浓度对反应速率影响的规律,即质量作用定律;1889 年阿仑尼乌斯(Arrhenius S)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仑尼乌斯方程,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到微观领域,1916~1918 年,路易斯(Lewis W C M)提出了关于元反应的速率理论——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)等提出了元反应的活化络合物理论,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,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(或叫分子反应动力学)。20 世纪 90 年代,快速反应的测定有了巨大的突破,飞秒( $10^{-15}$  s)化学取得了实际成果。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,有待进一步发展。

### 0.1.5 界面性质与分散性质

在通常条件下,物质以气、液、固等聚集状态存在,当一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一薄层。由于界面层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、晚霞,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,这些应用技术都与界面性质有关。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个领域。现代物理化学已从体相向表面相迅速发展。

以上概括地介绍了物理化学课程的基本内容,目的是为初学者在学习物理化学课程之前,提供一个物理化学内容的总体框架,这对于进一步深入学习各个部分的具体内容是有指导意义的,便于抓住基本,掌握重点。

此外,对物理化学的初学者来说,除了较好地掌握物理化学的基本知识、基本理论、基本方法外,还应适度地了解现代物理化学发展的新动向、新趋势。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、皮秒向飞秒发展。为此,在本书各个章节,对这些发展的新动向和新趋势均有所描述和渗透;此外还有选读材料(以小字印刷)专门对某些领域的发展动向与趋势作了介绍,着眼于引领学科发展前沿,以供在掌握三基本的基础上,进一步扩大知识面,以利于创新能力和实践能力的培养。

## 0.2 物理化学的研究方法

物理化学是一门自然科学,一般科学研究的方法对物理化学都是完全适用的。如事物都是一分为二的,矛盾的对立与统一这一辩证唯物主义的方法;实践,认识,再实践这一认识论的方法;以数学及逻辑学为工具,通过推理,由特殊到一般的归纳及由一般到特殊的演绎的逻辑推理方法;对复杂事物进行简化,建立抽象的理想化模型,上升为理论后,再回到实践中检验这种科学模型的方法等,在物理化学的研究中被普遍应用。

此外,由于学科本身的特殊性,物理化学还有自己的具有学科特征的理论研究方法,这就是**热力学方法、量子力学方法、统计热力学方法**。可把它们归纳如下。

### 0.2.1 宏观方法

热力学方法属于**宏观方法**。热力学是以大量粒子组成的宏观系统作为研究对象,以经验概括出的热力学第一、第二定律为理论基础,引出或定义了热力学能、焓、熵、亥姆霍茨函数、吉布斯函数,再加上  $p$ 、 $V$ 、 $T$  这些可由实验直接测定的宏观量作为系统的宏观性质,利用这些宏观性质,经过归纳与演绎推理,得到一系列热力学公式或结论,用以解决物质变化过程的能量平衡、相平衡和反应平衡等问题。这一方法的特点是不涉及物质系统内部粒子的微观结构,只涉及物质系统变化前后状态的宏观性质。实践证明,这种宏观的热力学方法是十分可靠的,至今尚未发现实践中与热力学理论所得结论不一致的情况。

### 0.2.2 微观方法

量子力学方法属于**微观方法**。量子力学是以个别电子、原子核组成的微观系统作为研究对象,考查的是个别微观粒子的运动状态,即微观粒子在空间某体积微元中出现的概率和所允许的运动能级。将量子力学方法应用于化学领域,得到了物质的宏观性质与其微观结构关系的清晰图像。

### 0.2.3 从微观到宏观的方法

统计热力学方法属于从微观到宏观的方法。统计热力学方法是在量子力学方法与热力学方法,即微观方法与宏观方法之间架起的一座桥梁,把二者有效地联系在一起。

统计热力学研究的对象与热力学研究的对象一样,都是由大量粒子组成的宏观系统。平衡统计热力学也是研究宏观系统的平衡性质,但它与热力学的研究方法不同,热力学是从宏观系统的一些可由实验直接测定的宏观性质  $p$ 、 $V$ 、 $T$  等出发,得到另一些宏观性质(热力学能、焓、熵、亥姆霍茨函数、吉布斯函数等),所以是从宏观到宏观的方法;而统计热力学则从组成系统的微观粒子的性质(如质量、大小、振动频率、转动惯量等)出发,通过求统计概率的方法,定义出系统的正则配分函数或粒子配分函数,并把它作为一个桥梁与系统的宏观热力学性质联系起来,用系综平均代替力学量的长时间观测的平均值,所以统计热力学方法是从微观到宏观的方法,它弥补了热力学方法的不足,填平了从微观到宏观之间难以逾越的鸿沟。

化学动力学所用的方法则是宏观方法与微观方法的交叉、综合运用,用宏观方法构成了宏观动力学,用微观方法则构成了微观动力学。

对于化学、应用化学、化学工艺、化学工程、化工材料、石油化工、生物化工、化工制药、轻工食品、冶金类各专业的学生,学习物理化学时要求掌握热力学方法,理解统计热力学方法,了解量子力学方法。而对于物理化学学时少的一些专业的学生,对于上述方法的要求可适当取舍。

化学是一门实践性很强的学科,作为化学的一个分支物理化学亦不例外,在培养学生创新能力及实践能力方面,实验方法的学习因占有重要地位而不容忽视。鉴于此,许多学校的有关专业物理化学实验已独立设课,为避免重复,本书对物理化学实验方法除非必要否则不多涉及。

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

知识+方法+实践=创新能力+实践能力

无知便无能,但有知不一定有能,只有把知识与方法相结合并积极去实践才能培养创新能力和实践能力。

教师在讲授物理化学时应当把一般科学方法及物理化学特殊方法的讲授放在重要位置。中国有句格言,即

授人以鱼,不如授人以渔。

给人一条鱼只能美餐一次,但教给人捕鱼的方法却可使人受用终生。

## 0.3 物理化学的量、量纲及量的单位

### 0.3.1 量(物理量)

物理化学中要研究各种量之间的关系(如气体的压力、体积、温度的关系),要掌握各种量的测量和计算方法,因此要正确理解量的定义和各种量的量纲和单位。



物质世界存在的状态和运动形式是多种多样的,既有大小的增减,也有性质、属性的变化。量就是反映这种运动和变化规律的一个最重要的基本概念。一些国际组织,如国际标准化组织(ISO)、国际法制计量组织(OIML)等联合制定的《国际通用计量学基本名词》一书中,把量(quantity)定义为:“现象、物体或物质的可以定性区别和可以定量确定的一种属性。”由此定义可知,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。

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。物理化学中涉及许多物理量。

### 0.3.2 量的量制与量纲

在科学技术领域中,约定选取的基本量和相应导出量的特定组合叫量制。而以量制中基本量的幂的乘积,表示该量制中某量的表达式,则称为量纲(dimension)。量纲只是表示量的属性,而不是指它的大小。量纲只用于定性地描述物理量,特别是定性地给出导出量与基本量之间的关系。

常用符号表示量纲,如对量 $Q$ 的量纲用符号写成 $\dim Q$ 。所有的量纲因素,都规定用正体大写字母表示。SI的7个基本量:长度、质量、时间、电流、热力学温度、物质的量、发光强度的量纲因素分别用正体大写字母L, M, T, I,  $\Theta$ , N和J表示。在SI中,量 $Q$ 的量纲一般表示为

$$\dim Q = L^a M^b T^c I^d \Theta^e N^f J^g \quad (0-1)$$

如物理化学中体积 $V$ 的量纲为 $\dim V = L^3$ ,时间 $t$ 的量纲为 $\dim t = T$ ,熵 $S$ 的量纲为 $\dim S = L^2 M T^{-2} \Theta^{-1}$ 。

### 0.3.3 量的单位与数值

从量的定义可以看出,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(unit)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

$$Q = \{Q\} \cdot [Q] \quad (0-2)$$

式中, $Q$ 为某一物理量的符号; $[Q]$ 为物理量 $Q$ 的某一单位的符号;而 $\{Q\}$ 则是以单位 $[Q]$ 表示量 $Q$ 的数值。如体积 $V = 10 \text{ m}^3$ ,即 $\{V\} = 10$ , $[V] = \text{m}^3$ 。

还要注意:在定义物理量时不要指定或暗含单位。例如,物质的摩尔体积,不能定义为 $1 \text{ mol}$ 物质的体积,而应定义为单位物质的量的体积。

### 0.3.4 法定计量单位

1984年,国务院颁布了《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》,规定我国的计量单位