



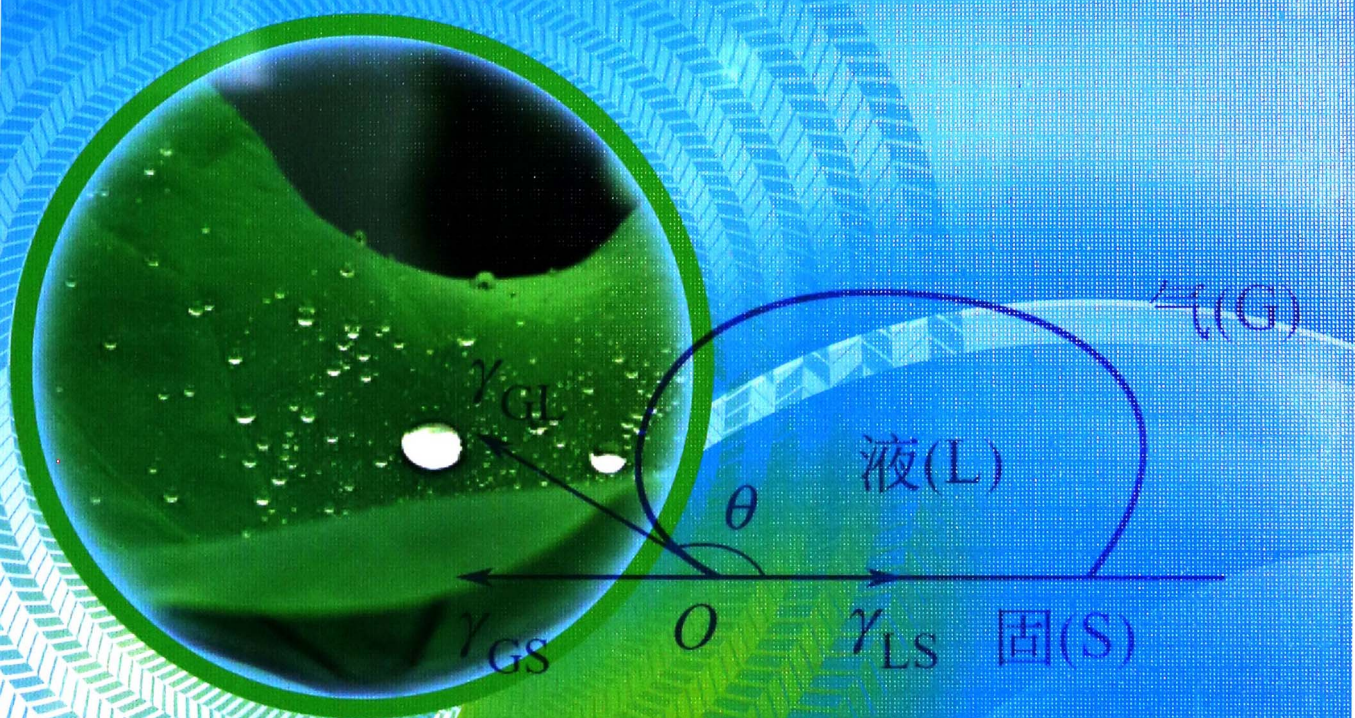
“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

物理化学简明教程

WULI HUAXUE JIANMING JIAOCHENG

2 第二版
2ND EDITION

邵谦 陈伟 杨静 主编



配套课件 配套学习指导



化学工业出版社



“十二五” 普通高等教育本科国家级规划教材

物理化学简明教程

第二版

邵 谦 陈 伟 杨 静 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。

全书系统阐述了物理化学的基本原理和方法，共分9章，包括热力学基本原理、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、统计热力学初步、界面现象、化学动力学和胶体化学。本书注重基础和应用，从培养学生方法论和分析问题及解决问题的能力出发，在书中适时地引入科学史，在讲述过程及例题与习题中，尽量多地与工程技术、生产生活实际相结合，并适当引入一些学科前沿的内容。为便于学生掌握物理化学的相关原理，每章开始均附有内容提要和学习要求，书中选编了较多的例题，章后有思考题、概念题及习题，书后附有概念题及习题的简要答案。与本书配套的学习指导已出版，对每章后的各类题型均作了详细解答，并另外选编了各类经典题型及解答过程。

本书可作为高等院校化工类、环境类、材料类、制药类、化学类等有关专业的教学用书，也可供其他相关专业使用，并可作为相关专业研究生及科研和工程技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学简明教程/邵谦，陈伟，杨静主编. —2版. —北京：
化学工业出版社，2015.8
“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
ISBN 978-7-122-24143-6

I. ①物… II. ①邵…②陈…③杨… 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(2015)第115206号

责任编辑：宋林青

装帧设计：王晓宇

责任校对：宋 玮

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 装：高教社（天津）印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张23½ 字数592千字 2015年9月北京第2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：39.80元

版权所有 违者必究

《物理化学简明教程》编写组

主 编：邵 谦 陈 伟 杨 静

副主编：孙海清 黄永清

编 者：邵 谦 陈 伟 杨 静 孙海清

黄永清 梁 敏 冯悦兵 毕 野

靳 涛 刘 玫 黄仁和 陈丽慧

于 昊 刘 蕾

前 言

本书自 2011 年出版发行以来,因其简明及注重基础和应用、与实际相结合的特色,受到了普通工科院校的广泛欢迎,并于 2014 年被列为教育部“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。鉴于出版 4 年多来各兄弟院校和我校在使用过程中所发现的问题,编者认为有必要对本书进行修订。

第二版继续保持了“系统基本原理和方法、注重基础和应用、培养学生能力、叙述简明扼要”的原则,内容章节与第一版相同,为了更加突出注重应用的特色,适当地增加了一些与工程实际结合密切的概念及例题。如第 2 章介绍实际气体化学势时引入实际气体普遍化的状态方程及气体压缩因子的概念;在第 4 章介绍单组分相图时,引入临界状态、超临界流体的概念及其应用;在第 7 章表面张力一节,引入粉尘爆炸的原因,在介绍润湿角时引入矿物浮选中的亲水性矿物和疏水性矿物的概念等;在第 7 章介绍弯曲液面附加压力时,增加了有关实际炼钢中炉底沸腾现象的例题等。这次修订的另外一个方面就是进一步增加了教材的可读性,进一步丰富了科学史,并对教材中的一些描述进行了修订。

由于与本教材第一版配套的学习指导书于 2015 年年初出版,为了便于配套使用,所以本次修订没有对各章后的思考题、概念题及习题进行修订。

本书第二版的编写得到了齐齐哈尔大学从事物理化学教学的教师的大力支持。第一版中参加编写的山东科技大学的各位教师仍然负责相应章节的编写,即绪论和第 2, 5 章由邵谦编写;第 1 章由孙海清编写;第 4 章由邵谦和刘玫编写;第 3, 7, 9 章由杨静编写;第 6, 8 章由黄永清编写;附录由邵谦编写。齐齐哈尔大学的多位老师共同参加了第二版的编写工作,其中陈伟编写了第 1 章;梁敏编写了第 3, 9 章;冯悦兵编写了第 2 章;毕野编写了第 5 章。山东科技大学的靳涛也参加了第 7 章的编写。第二版编写过程中,山东科技大学物理化学课程组的黄仁和、陈丽慧、于昊、刘蕾老师提出了许多修改建议。全书由邵谦统稿、定稿,邵谦、陈伟、杨静任主编。

为方便教学,本书有配套电子课件,使用本书做教材的院校可以向出版社免费索取, songlq75@126.com;与本书配套的《物理化学学习指导》(黄永清,邵谦主编,书号:978-7-122-21880-3)亦可供大家参考使用。

由于编者水平所限,书中疏漏和不当之处在所难免,衷心希望各位专家、老师和同学们不吝指正。

编 者
2015 年 7 月

第一版前言

物理化学是化学、化工及其相关专业如环境、材料、生物、能源、矿物加工工程等专业的专业基础课，历来深受广大师生的重视。物理化学既是化学的一个分支学科，又是其他化学分支学科的理论基础，它在人才培养方面有着重要作用。科学技术的迅速发展，对高等学校的教与学提出了更高的要求。现在的大学教学既要求在校大学生要掌握越来越多的基础知识，这需要开设越来越多的课程；同时又要求给学生更多的自主学习时间，以提高学生的综合素质及创新能力。因此，在有限的时间内必须缩短课程授课的学时。但学时减少，课程的基本内容不能减少。鉴于此，编者在保证物理化学学科的系统性、完整性和科学性的前提下，认真总结多年教学的经验，同时参考大量的国内外优秀物理化学教材，本着系统基本原理和方法、注重基础和应用、培养学生能力、叙述简明扼要的原则，编写了这部教材。

在内容安排上，既要系统完整、科学先进，又要注重基础和应用。因此，在编写时，尽量减少公式的繁琐推导，尽量多地将理论与实际相结合，体现在讲述过程及例题与习题中，多引用工程技术、生产生活中的实例，使理论性很强的物理化学知识变得具体而易接受。同时适当引入一些学科前沿的内容，拓宽学生的知识面，使学生能感触到物理化学学科的前沿。

从培养学生方法论和分析问题及解决问题的能力出发，在书中适时地引入科学史，尽可能使学生沿着科学家的思路去思考问题，自然得出结论。这样既让学生掌握了物理化学相关原理，又有助于提高学生的学习兴趣、开拓学生思路、培养学生科学的方法论，同时还可以增加教材的可读性。

为便于学生掌握物理化学的相关原理，每章开始均附有内容提要和学习要求，书中选编了较多的例题，每章后有思考题、概念题及习题，书后附有概念题和习题的答案。另外，为方便使用该教材的教师教学之用，本书还配有多媒体教学课件的光盘，使用本书作教材的院校可向出版社索取，songlq75@126.com。另外，还可参阅与本书配套的习题详解《物理化学学习指导》（黄永清，邵谦主编）。

本书所用的物理化学单位均采用国际单位制（SI）。

本书由热力学基本原理、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、统计热力学初步、界面现象、化学动力学和胶体化学9章组成。由邵谦任主编，杨静任副主编，孙海清、黄永清和刘玫参加编写。绪论和第2、5章由邵谦编写；第1章由孙海清编写；第4章由邵谦和刘玫编写；第3、7、9章由杨静编写；第6、8章由黄永清编写；附录由邵谦编写。全书由邵谦统稿、定稿。

本书可作为高等院校化工类、环境类、材料类、制药类、化学类等有关专业的教学用书，也可供其他相关专业使用，建议学时为72~90学时。也可作为相关专业研究生及科研和工程技术人员的参考用书。

本书在编写过程中，参阅了许多优秀的物理化学教材，在此谨向这些教材的作者表示衷心的感谢。

限于编者水平，书中疏漏和不当之处在所难免，恳望读者不吝指正，以便再版时修改和提高。

编者
2010年11月

目 录

绪论	1
0.1 物理化学及其研究内容	1
0.2 物理化学的作用	2
0.3 学习物理化学的方法	3
0.4 物理量的表示及运算	4
第1章 热力学基本原理	7
1.1 热力学基本概念	8
1.1.1 系统与环境	8
1.1.2 状态与状态函数	9
1.1.3 过程与途径	10
1.1.4 热力学平衡状态	11
1.2 热力学第一定律	11
1.2.1 热力学第一定律的文字表述	11
1.2.2 热和功	12
1.2.3 热力学第一定律的数学表达式	12
1.3 体积功的计算、可逆过程	14
1.3.1 不同过程的体积功	14
1.3.2 可逆过程	15
1.4 焓与热容	17
1.4.1 焓的定义	17
1.4.2 热容	18
1.5 热力学第一定律在单纯物理变化过程中的应用	20
1.5.1 热力学第一定律对理想气体的应用	20
1.5.2 热力学第一定律对实际气体的应用	24
1.5.3 热力学第一定律对相变过程的应用	25
1.6 热力学第一定律对化学反应的应用——热化学	26
1.6.1 热化学基本概念	27
1.6.2 化学反应焓变的计算	30
1.7 热力学第二定律的文字表述	36
1.7.1 自发过程的共同特征	36
1.7.2 热力学第二定律的文字表述	37
1.8 卡诺循环和卡诺定理	38
1.8.1 卡诺循环和卡诺热机	38
1.8.2 卡诺定理	40
1.9 熵函数	41
1.9.1 可逆过程的热温商和熵的定义	41

1.9.2	克劳修斯不等式——热力学第二定律的数学表达式	42
1.9.3	熵增原理	43
1.9.4	熵的物理意义	44
1.10	熵变的计算	45
1.10.1	简单状态变化 (p 、 V 、 T 变化) 过程熵变的计算	45
1.10.2	相变化过程熵变的计算	49
1.10.3	热力学第三定律和化学反应的熵变	51
1.11	过程方向的判据	53
1.11.1	亥姆霍兹函数 A	53
1.11.2	吉布斯函数 G	54
1.11.3	过程方向的判据	54
1.11.4	ΔA 和 ΔG 的计算	55
1.12	热力学函数关系式	58
1.12.1	定义式	58
1.12.2	热力学基本方程	59
1.12.3	热力学基本方程的派生公式	59
1.12.4	麦克斯韦关系式	60
1.12.5	关系式的应用	60
1.13	非平衡态热力学简介	66
1.13.1	非平衡态热力学基础	67
1.13.2	线性非平衡态热力学	68
1.13.3	非线性非平衡态热力学	70
	思考题	72
	概念题	74
	习题	76
第2章	多组分系统热力学	80
2.1	偏摩尔量	81
2.1.1	偏摩尔量的定义	82
2.1.2	偏摩尔量的集合公式	83
2.1.3	吉布斯-杜亥姆方程	84
2.2	化学势	85
2.2.1	化学势的定义	85
2.2.2	化学势与压力、温度的关系	86
2.2.3	化学势判据及其应用举例	87
2.3	气体物质的化学势	88
2.3.1	理想气体的化学势	89
2.3.2	实际气体的化学势	89
2.4	理想液态混合物和理想稀溶液的化学势	93
2.4.1	拉乌尔定律和亨利定律	93
2.4.2	理想液态混合物的化学势	96
2.4.3	理想稀溶液的化学势	99

2.5	稀溶液的依数性	101
2.5.1	溶液的凝固点降低和沸点升高	101
2.5.2	溶液的渗透压	106
2.6	实际溶液中各组分的化学势	108
2.6.1	活度和活度系数	108
2.6.2	非理想液态混合物中各组分的化学势	109
2.6.3	非理想稀溶液中各组分的化学势	110
2.6.4	活度的测定	110
	思考题	111
	概念题	111
	习题	113
第3章	化学平衡	115
3.1	化学反应的方向和限度	116
3.1.1	化学反应的方向和平衡条件	116
3.1.2	化学反应的等温方程	117
3.1.3	标准平衡常数	117
3.2	平衡常数	119
3.2.1	理想气体反应的平衡常数	119
3.2.2	有纯凝聚态物质参加的理想气体化学反应的平衡常数	121
3.2.3	平衡常数的测定与计算	122
3.2.4	平衡组成的计算	125
3.3	温度对标准平衡常数的影响	126
3.4	其他因素对理想气体化学平衡的影响	129
3.4.1	压力对化学平衡的影响	129
3.4.2	惰性气体对化学平衡的影响	130
3.4.3	反应物的配比对化学平衡的影响	131
3.5	同时反应平衡组成的计算	131
	思考题	133
	概念题	134
	习题	135
第4章	相平衡	138
4.1	相律	139
4.1.1	几个基本概念	139
4.1.2	相律	140
4.2	单组分系统的相平衡	142
4.2.1	单组分系统的两相平衡	142
4.2.2	单组分系统的相图	145
4.3	两组分系统的气-液平衡相图	147
4.3.1	完全互溶双液系	147
4.3.2	部分互溶双液系	154
4.3.3	完全不互溶双液系	156

4.4	两组分系统的固-液平衡相图	157
4.4.1	具有简单低共熔混合物的系统	157
4.4.2	有化合物生成的固-液系统	160
4.4.3	有固溶体生成的固-液系统	162
4.4.4	双组分系统相图的共同特征	165
	思考题	165
	概念题	166
	习题	167
第5章	电化学	171
5.1	电解质溶液	172
5.1.1	离子的迁移	172
5.1.2	电解质溶液的导电	176
5.1.3	强电解质溶液理论简介	183
5.2	可逆电池和可逆电池热力学	187
5.2.1	可逆电池必须具备的条件	187
5.2.2	可逆电极的种类	189
5.2.3	可逆电池电动势的测定	191
5.2.4	可逆电池热力学	192
5.3	电极电势和电池电动势	194
5.3.1	电池电动势产生的机理	194
5.3.2	电极电势	196
5.3.3	电池类型及电池电动势的计算	200
5.4	原电池设计与电池电动势测定的应用	203
5.4.1	原电池的设计	203
5.4.2	电池电动势测定的应用	206
5.5	电解和极化	211
5.5.1	极化作用	211
5.5.2	电解时的电极反应	214
5.6	电化学的应用	215
5.6.1	金属的腐蚀与防护	215
5.6.2	化学电源	219
	思考题	222
	概念题	224
	习题	225
第6章	统计热力学初步	228
6.1	分子的运动形式和能级表达式	229
6.1.1	分子的运动形式与能级	229
6.1.2	各种运动形式的能级表达式	230
6.2	能级分布的微态数及系统的总微态数	232
6.2.1	能级分布与状态分布	232
6.2.2	能级分布微态数的计算	233

6.2.3 最概然分布与平衡分布	234
6.3 玻尔兹曼分布定律	235
6.4 粒子的配分函数	237
6.4.1 配分函数的析因子性质	237
6.4.2 能量零点选择对配分函数 q 值的影响	237
6.4.3 各种运动的配分函数的计算	238
6.5 热力学函数与配分函数的关系	240
6.5.1 热力学能与配分函数的关系	240
6.5.2 系统的熵与配分函数的关系	241
6.5.3 其他热力学函数与配分函数的关系	243
思考题	244
概念题	244
习题	245
第7章 界面现象	246
7.1 表面张力	247
7.1.1 液体的表面张力、表面功及表面吉布斯函数	247
7.1.2 表面热力学	248
7.1.3 影响表面张力的因素	249
7.2 润湿现象	250
7.3 弯曲液面的表面现象	252
7.3.1 弯曲液面的附加压力	252
7.3.2 曲率对蒸气压的影响——开尔文公式	254
7.3.3 亚稳态与新相的生成	256
7.4 气体在固体表面的吸附	258
7.4.1 气-固吸附的一般概念	258
7.4.2 吸附等温式	260
7.5 溶液表面的吸附	263
7.5.1 溶液表面的吸附现象	263
7.5.2 吉布斯吸附等温式	264
7.5.3 表面活性剂及其应用	264
思考题	269
习题	270
第8章 化学动力学	272
8.1 化学反应的反应速率和速率方程	273
8.1.1 反应速率的表示法	273
8.1.2 反应速率的实验测定	274
8.1.3 基元反应和非基元反应	275
8.1.4 基元反应的速率方程——质量作用定律	275
8.1.5 反应级数与反应分子数	275
8.1.6 速率常数	276
8.2 速率方程的积分形式	277

8.2.1	零级反应	277
8.2.2	一级反应	278
8.2.3	二级反应	279
8.2.4	n 级反应	280
8.3	速率方程的确定	283
8.3.1	微分法	283
8.3.2	积分法	285
8.4	温度对反应速率的影响和活化能	286
8.4.1	范特霍夫规则—— $k-T$ 关系的近似经验式	287
8.4.2	阿伦尼乌斯方程—— $k-T$ 关系的准确经验式	287
8.4.3	化学反应的活化能	289
8.5	典型复合反应	291
8.5.1	对峙反应	291
8.5.2	平行反应	293
8.5.3	连串反应	295
8.6	复合反应速率的近似处理方法	296
8.6.1	选取控制步骤法	296
8.6.2	稳态近似法	297
8.6.3	平衡态近似法	298
8.7	链反应	298
8.7.1	单链反应	299
8.7.2	支链反应与爆炸界限	300
8.8	基元反应速率理论	301
8.8.1	气体反应碰撞理论	302
8.8.2	过渡状态理论	304
8.9	几类特殊反应的动力学	308
8.9.1	溶液中反应	308
8.9.2	光化学反应	309
8.9.3	催化作用	313
8.10	现代化学动力学研究技术简介	318
8.10.1	交叉分子束技术	318
8.10.2	飞秒激光技术	319
	思考题	319
	概念题	320
	习题	321
第9章	胶体化学	326
9.1	引言	326
9.2	溶胶的制备与净化	328
9.2.1	溶胶的制备	328
9.2.2	溶胶的净化	329
9.3	溶胶的光学性质	330

9.3.1	丁铎尔效应	330
9.3.2	瑞利公式	330
9.4	溶胶的动力学性质	331
9.4.1	布朗运动	331
9.4.2	扩散	332
9.4.3	沉降和沉降平衡	332
9.5	溶胶的电学性质	333
9.5.1	电动现象	333
9.5.2	溶胶粒子带电的原因	334
9.5.3	胶粒的双电层理论	335
9.5.4	溶胶的胶团结构	337
9.6	溶胶的稳定与聚沉	338
9.6.1	溶胶稳定的原因	338
9.6.2	溶胶的聚沉	338
9.7	高分子溶液简介	340
9.7.1	高分子溶液的盐析作用	340
9.7.2	高分子溶液的黏度	341
9.7.3	高分子溶液的胶凝作用	341
9.7.4	高分子溶液的渗透压和唐南平衡	341
	思考题	343
	习题	344
	概念题和习题参考答案	346
	附录	354
附录 I	国际单位制 (SI)	354
附录 II	希腊字母表	355
附录 III	一些物理和化学的基本常数	356
附录 IV	常用的换算因子	356
附录 V	某些气体的范德华常数	356
附录 VI	热力学数据表	357
	参考文献	361

绪 论

0.1 物理化学及其研究内容

化学是自然科学的一门重要学科，是研究物质的组成、性质与变化的科学，而物理化学是化学学科的一个分支。

众所周知，任何一个化学变化总是与各种物理过程相联系。例如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，同时温度、压力、浓度的变化，光电照射、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。因此，物质的物理现象和化学现象是紧密联系的。物理化学就是从物质的物理现象和化学现象的联系入手，运用物理学、数学等基础科学的理论和实验方法，研究化学变化包括相变化和压力、体积、温度变化基本规律的一门学科。这从其英文名称“physical chemistry”也可看出，物理化学不是“physics and chemistry”，而是用物理的方法手段从理论高度研究化学现象普遍规律的一门学科，是化学的理论基础，因而物理化学曾被称为理论化学。

一切科学都是为了适应一定的社会生产的需要而发生和发展起来的，不同的时期有不同的要求，物理化学形成与发展也是如此。“物理化学”这一术语最早是在18世纪中叶由俄国科学家罗蒙诺索夫（M. V. Lomonosow, 1711~1765年）首次使用，但它作为一门学科的形成，一般认为是从1887年由德国化学家奥斯特瓦尔德（F. W. Ostwald, 1853~1932年）和荷兰化学家范特霍夫（F. W. Van't Hoff, 1852~1911年）联合创办德文的《物理化学杂志》开始的。化学发展到19世纪末，已开始从近代化学时期向现代化学时期迈进，原子-分子学说、气体分子运动论、元素周期律等理论的确立，使化学实现了从经验到理论的重大飞跃，并真正被确立为一门独立的学科。人们已经可以从无机化学和有机化学中定性了解到许多物质的特性，接触到许多化学反应，但是只是知道许多化学反应方程式还是远远不够的，仍不能解决许多生产实际和科学实验中存在的化学问题，如一个给定的反应有无可能向正向进行，在什么条件下进行，如果能够进行，反应的程度如何，能否反应完全，反应实际发生的速率有多快，反应究竟是如何进行的（即反应的机理）等问题。如在19世纪末，人们已经开始尝试从石墨制造金刚石，但当时所有的实验都以失败而告终；又如氧化铁在熔炉中的还原过程



在出口气体中含有很多CO，曾认为是由于CO与矿石接触的时间不够，为此花费大量资金修建高炉，但结果CO含量并未减少。类似的问题还有许多。在物理化学理论建立之前，人们无法正确解释上述实验结果，也很难找到解决上述问题的方法。随着物理化学学科的形成及完善，上述诸多问题都得到了圆满的解决。

从物理化学的研究内容来看，物理化学理论体系有四大支柱，即化学热力学、化学动力学、量子化学和统计热力学。

(1) 化学热力学

以热力学第一定律、热力学第二定律和热力学第三定律为理论基础,研究宏观化学体系在气态、液态、固态、溶解态以及高分散状态的平衡物理化学性质及其规律性。化学热力学只考虑过程发生的可能性,而不考虑该过程发生的现实性,即在这种情况下,时间不是一个变量。属于这方面的物理化学分支学科有热化学、溶液化学、电化学、胶体化学和表面化学。利用相关原理可以解决上述化学变化的方向和限度问题。

(2) 化学动力学

研究化学体系的动态性质,即研究由于化学或物理因素的扰动而引起体系中发生的化学变化过程的速率和变化机理。如果说热力学只考虑过程发生的可能性,那么动力学考虑的是过程发生的现实性。在这一情况下,时间是重要的变量。属于这方面的物理化学分支学科有化学动力学、催化化学和光化学。利用相关原理可以解决某一变化过程的速率和机理问题,使人们可以决定是否可利用这个反应来经济合理地生产产品或获取能量。

(3) 量子化学和结构化学

如果说化学热力学研究的是宏观体系的宏观性质,那么物理化学中的量子化学和结构化学则是以量子理论为理论基础研究分子、原子的结构及运动与化学反应的关系,探索和揭示化学变化在微观上的内在原因。

(4) 统计热力学

量子力学研究的是单个原子、分子的结构与性质,而热力学关注的是大量粒子(约 10^{23} 数量级)组成的宏观系统的宏观性质。原子、分子无时无刻不处于无尽的运动之中,宏观系统的性质并不是微观粒子性质的简单加和。统计热力学从量子力学的结果出发,通过对大量粒子进行统计平均,最后得到宏观系统的热力学性质,从微观层次阐明了热力学、动力学的基本定律和热力学函数的本质以及化学系统的性质和行为。因而,统计热力学可以看成是热力学与量子力学之间的一座桥梁,把宏观世界与微观世界很好地联系起来。

本书将着重介绍化学热力学的基本原理及其在化学反应、相变、电化学以及表面胶体化学中的应用;介绍化学动力学的基本原理及其在一般化学反应和特殊化学反应中的应用;简单介绍用统计热力学处理化学问题的思路和方法。

0.2 物理化学的作用

物理化学是数学、物理学与化学的交叉所产生的学科,是化学学科的理论基础,是研究化学体系行为最一般的宏观和微观规律及理论。如不论是无机化学还是有机化学,都经常涉及物质的稳定性或者活性;不论是无机化学反应还是有机化学反应,在反应过程中都涉及能量的变化、发生反应的可能性大小、反应进行的快慢等。因此物理化学为无机化学、分析化学、有机化学等提供了最一般的原理,并由此形成了它们各自的理论和研究方法。同时,由于物理化学与化学学科其他分支学科的结合,极大地扩充了化学研究的领域,以致近几十年中出现了许多新的研究方向,如现代分析化学、激光化学、表面科学等。可以说,化学各分支学科间、化学与相邻学科间的交叉与渗透,主要是通过物理化学学科进行的。

纵观物理化学的发展史,其对社会发展、科学技术进步的推动作用可见一斑。物理化学从它被建立起就在工业生产和科学研究中发挥了巨大的理论指导作用,反过来工业技术和其他学科的发展,特别是电子技术及各种物理测试手段的出现,又都极大地促进了物理化学的发展。

如 20 世纪初,热力学第一定律和热力学第二定律在溶液体系、多相平衡体系以及化学平衡中的应用,完善了溶液中反应的有关理论,使分析化学由一门技术发展为一门学科;阿伦尼乌斯(S. A. Arrhenius, 1859~1927 年)关于化学反应活化能的概念,以及博登施坦(M. M. Bodenstein, 1871~1942 年)和能斯特(W. H. Nernst, 1864~1941 年)关于链反应的概念,对化学动力学的发展作出了重要贡献,使人们可以在理论上控制一个反应的快慢。

20 世纪 20~40 年代物理化学研究已深入到微观的原子和分子世界,尤其是在 1927 年,海特勒(W. Heitler 1904~1981 年)和伦敦(F. London 1900~1954 年)对氢分子问题的量子力学处理,为 1916 年路易斯(G. N. Lewis, 1875~1946 年)提出的共享电子对的共价键概念提供了理论基础。1931 年鲍林(L. Pauling, 1901~1994 年)和斯莱脱(J. C. Slater, 1900~1976 年)把这种处理方法推广到其他双原子分子和多原子分子,形成了化学键的价键方法。1932 年,马利肯(R. S. Mulliken, 1896~1986 年)和洪特(F. Hund, 1896~1997 年)在处理氢分子的问题时根据不同的物理模型,采用不同的试探波函数,从而发展了分子轨道方法,改变了人们对分子内部结构的复杂性茫然无知的状况。

第二次世界大战后到 20 世纪 60 年代期间,物理化学在实验研究手段和测量技术,特别是各种谱学技术方面得到了飞速发展。电子学、高真空和计算机技术的突飞猛进,不但使物理化学的传统实验方法和测量技术的准确度、精密度和时间分辨率有很大提高,而且还出现了许多新的谱学技术。光谱学和其他谱学的时间分辨率和自控、记录手段的不断提高,使物理化学的研究对象超出了基态稳定分子而开始进入各种激发态的研究领域。光谱的研究弄清楚了光化学初步过程的实质,因为这些快速灵敏的检测手段能够发现反应过程中出现的暂态中间产物,使反应机理不再只是凭借对反应速率方程的猜测而得出的结论。促进了对各种化学反应机理的研究,对化学动力学的发展也有很大的推动作用。先进的仪器设备和检测手段也大大缩短了测定结构的时间,使结晶化学在测定复杂的生物大分子晶体结构方面有了重大突破,青霉素、维生素 B₁₂、蛋白质、胰岛素的结构测定和脱氧核糖核酸的螺旋体构型的测定都获得了成功。

20 世纪 70 年代以来,分子反应动力学、激光化学和表面结构化学的兴起使物理化学的研究对象从一般键合分子扩展到准键合分子、范德瓦耳斯分子、原子簇、分子簇和非化学计量化合物。在实验中不但能控制化学反应的温度和压力等条件,还可以对反应物分子的内部量子态、能量和空间取向实行控制。普里戈金(I. Prigogine, 1917~2003 年)等吸收物理和数学的研究成果,提出了耗散结构理论,使非平衡态理论研究获得了可喜的进展,加深了人们对远离平衡的体系稳定性的理解。

物理化学发展之快、作用之重大还可以从下列数据看出。根据统计,20 世纪诺贝尔化学奖获得者中,约 60% 是从物理化学领域研究的科学家,在中国科学院化学学部的院士中,近 1/3 是研究物理化学或者是物理化学某一个领域的科学家。在化学已渗透到几乎所有物质学科领域的今天,物理化学已成为一门极富生命力的化学基础学科,是一门无处不在的学科,是新的交叉学科形成和发展的重要基础。物理化学将在人类寻找新工艺、新材料、新能源以及提高效率、减少消耗、防止污染等方面提供越来越多的支持。

0.3 学习物理化学的方法

物理化学是化学、化工、应用化学、材料、生物工程、环境工程、能源、轻工、冶金等

专业的一门极其重要的专业基础课程。曾有 70 多位国内专家经调研撰写了自然科学学科发展战略调研报告，其中指出：凡是具有较好物理化学素养的大学本科毕业生，适应能力强，后劲足。由于有较好的理论基础，他们容易触类旁通，自学深造，能较快适应工作的变动，开辟新的研究阵地，从而有可能站在国际科技发展的前沿。可见学习物理化学课程的重要性。但是物理化学是一门逻辑性很强的学科，要想学好物理化学，不但要有学习热情，而且要有学习方法，下面所提的几点学习方法供读者参考。

(1) 正确理解基本概念、理论模型、公式的物理意义及应用条件

概念多、公式多、应用条件复杂是物理化学难学的重要原因之一。但是任何基础学科的理论体系总是由基础理论和基本方法所组成的，最基本的真正需要牢记的公式并不多。因此，学习物理化学，从一开始就要正确地理解基本概念、理论模型以及由此所得到的基本公式，理解公式的物理意义及应用条件，其他衍生的公式均可由基本定义、基本公式推导得到。所以，在学习物理化学过程中，如果注意学习自行推导公式的方法，则在推导过程中就自然了解了公式的使用条件和物理意义，无需死记硬背，许多问题就可以迎刃而解，学习物理化学就会变得容易了。

(2) 掌握科学的方法论

物理化学理论的形成、发展相应地形成了有价值的基本方法，如化学热力学中的状态函数法、标准状态法、循环法，相平衡中的热分析法，化学动力学中的隔离法、稳态近似法、平衡态法等。在物理化学的各个章节，都能看到相应的方法论，利用这些方法，可以将一个复杂的实际问题，经过适当的简化，利用数学方法导出简捷的结果。掌握并深刻领会这种科学方法，对于学习物理化学甚至其他有关学科都是十分有益的。

(3) 多看书、多做习题

在学习物理化学过程中，许多同学都有这种感觉，就是课堂上都听懂了，但解课后习题仍有很大的困难，甚至课后看书未必都能看懂。这主要是由于该课程的理论性较强，而课堂讲授的内容是有限的。不会解题就等于没有掌握物理化学。因此为了掌握物理化学的基本原理和基本方法，逐步提高分析和解决实际问题的能力，课后要多看书，多思考，并通过演算习题，发现问题，再回头看书、思考。通过上述过程的反复，会发现物理化学并不是很难学，而且在反复学习的过程中，会更好地区领会物理化学中提出问题、解决问题的科学方法和精神，从而使你利用这些方法创造性地分析和解决实际问题的能力逐步得到提高。这也是我们学习物理化学的重要任务。

0.4 物理量的表示及运算

物理化学中经常用定量公式来描述各物理量之间的关系，因此正确掌握物理量的表示方法和进行物理量的规范运算是学好物理化学的前提条件。

(1) 物理量的表示

物理量通常用斜体的拉丁字母或希腊字母表示，有时用下标加以说明，下标如为物理量也用斜体，但其他说明性标记则用正体。例如，压力用 p 表示，密度用 ρ 表示，体积用 V 表示，而摩尔体积用 V_m 表示等。

物理量由数值和单位两部分组成。如 $p=100\text{kPa}$ ，即压力 p 的数值为 100，单位为 kPa。单位一般用小写字母，如来源于人名，则第一个字母用大写，而且都用正体，如 m, s, K, Pa, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 等。不可能出现没有单位的物理量，只是在物理量的量纲为 1 时可以不表示出