

与面向21世纪课程教材《物理化学》
(第四版 胡英主编)配套的教学参考书

物理化学

教学指南

吕瑞东 等编

华东理工大学出版社

064-42

452800

191-2

与面向 21 世纪课程教材
《物理化学》（第四版 胡英主编）配套的教学参考书

物理化学教学指南

华东理工大学

吕瑞东 ~~黑恩成~~ 叶汝强

马树人 ~~史济斌~~ ~~盛克俭~~

等编

华东理工大学出版社

沪新登字 208 号

与面向 21 世纪课程教材
《物理化学》(第四版 胡英主编) 配套的教学参考书

物理化学教学指南

华东理工大学

吕瑞东等编

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237 电话 64250306

新华书店上海发行所发行经销

常熟市印刷八厂印刷

开本 787 × 960 1/16 印张 17.75 字数 283 千字

1998 年 12 月第 1 版 1999 年 11 月第 1 次印刷

印数 1—5000 册

ISBN 7-5628-0942-9/O·47 定价 23.00 元

如遇印装质量问题,可直接向承印厂调换

地址:常熟市梅李镇通江路 21 号 邮编:215511

内 容 提 要

本书是与胡英院士主编的《物理化学》(第四版, 高等教育出版社, 1999年)配套的教学参考书。它的第一部分是该教材的使用说明, 其中有对教材框架的认识、教材内容的取舍考虑等; 第二部分是教材中全部思考题和习题的解答。

本书特别适合于使用上述《物理化学》教材的教师和学生, 也可供其他有关专业师生参考。

DZ45/24



前 言

高等教育出版社 1999 年出版了由胡英院士主编的《物理化学》(第四版)。该书作为教育部《面向 21 世纪工科化学系列课程改革的研究与实践》项目的研究成果之一,被列为面向 21 世纪课程教材和国家级九五重点建设教材。与以前版本比较,第四版在教材框架的重新构造、教学内容的推陈出新、突出应用使理论与实际更好地结合等三个方面有不少新的突破。为了配合该教材的使用,使教师、学生对作者在教材编写中的意图有进一步的了解,同时方便教师的教学与学生的学习,我们编写了这本教学指南。

本书内容分为两个部分。第一部分是《物理化学》(第四版)的使用说明,其中有对教材框架的认识、教材内容的取舍考虑等,并对教学过程中各章内容的处理提出了参考意见。第二部分是教材中全部思考题和习题的解答。由于目前已经出版的各种物理化学习题集和学习指导书很多,为了避免重复,本书除教材中的思考题和习题之外,没有编入更多的复习题、例题和习题,有需要的教师和学生可参考其他有关书籍。

本书的第一部分由胡英撰写。第二部分由黑恩成、叶汝强、马树人、史济斌、盛克俭写出初稿,吕瑞东修改定稿,胡英审阅。邬时清绘制了插图并打印了全部书稿。

限于编者水平,书中缺点和错误之处恐难避免,衷心希望读者批评指正。

编者
1999 年 5 月

目 录

《物理化学》(第四版)使用说明

编写时的几点整体考虑·····	1
各章内容安排的原则和参考学时建议·····	5

思考题和习题解答

几点说明·····	25
第1章 物质的 pVT 关系和热性质·····	27
第2章 热力学定律和热力学基本方程·····	43
第3章 多组分系统的热力学, 逸度和活度·····	71
第4章 相平衡·····	85
第5章 化学平衡·····	97
第6章 传递现象·····	117
第7章 化学动力学·····	125
第8章 各类反应的动力学·····	145
第9章 量子力学基础·····	155
第10章 化学键和分子间力的理论·····	167
第11章 波谱的基本原理·····	179
第12章 独立子系统的统计热力学·····	187
第13章 相倚子系统的统计热力学·····	202
第14章 速率理论·····	210
第15章 界面现象·····	218
第16章 电解质溶液·····	235
第17章 电化学·····	247
第18章 胶体·····	269

《物理化学》(第四版)使用说明

编写时的几点整体考虑

1. 面向 21 世纪

中国在 21 世纪中叶就将发展成为一个中等发达的国家。由于中国幅员辽阔,人口众多,各种主客观条件的差异,实际上许多地区还将发展得更快。中国在 21 世纪将对世界产生极为重要的影响。中国的这种大国地位,对科学技术和教育的要求,简单地说,就是要逐步向发达国家看齐。对于物理化学教材来说,在考虑面向 21 世纪的问题时,则不但水平上要争取与发达国家的教材媲美,并且还应体现出我们的特色。

2. 在化学化工类教学计划的各种自然科学理论课程中,物理化学课程居于承上启下的枢纽地位

在理工科的大学教育中,使学生具备坚实的自然科学理论基础,对于学生毕业后从事创造性的工作,起着战略性的作用。特别是知识经济时代的来临,高品位的不断创新成为其主要特征,这种理论基础的重要性更显突出。在教学计划中,自然科学理论教学大致上有两个层次:一是通用理论层次,有数学、物理学、化学(含化学原理、无机化学、有机化学、分析化学、生物化学)、生物学、计算机科学等;二是专业理论层次。对于化学化工类来说,物理化学正处于两个层次之间,它在通用层次的基础上,进一步系统地阐述化学的理论,为后面的专业课程如高等无机、高等有机、高等物化、化工原理、分离工程、反应工程、化学工艺学等,提供更直接的理论基础。对化工类来说,还有一门课程叫传递过程原理,它和物理化学一起,共同承担着枢纽的作用。

3. 物理化学教材内容的框架

物理化学的框架可以用三个层次、两个部分、三种方法来概括。对于物理化学所研究的平衡和速率两个方面,每一方面都有三个层次,即宏观的层次、从微观到宏观的层次和微观的层次。每一个层次又分为普遍规律和物质特性两个部分,彼此不能互相取代。例如宏观层次的平衡,

其普遍规律为热力学理论所提供,而在应用热力学理论解决实际相平衡、化学平衡问题时,还必须输入物质的特性,如 pVT 关系、热容、生成焓、燃烧焓、标准熵等热性质、描述非理想性的逸度和活度、还有界面张力、标准电极电势等。仅利用热力学是得不到这些物质特性的。要得到这些物质特性一般来说有三种方法,即实验的方法、半经验的方法和理论方法。从理论上预测物质的上述宏观特性,则必须进入下一个层次;即从微观到宏观的层次,需要应用统计力学理论,并结合物质的一些微观特性,如分子能级、分子间力等。至于半经验方法,如各种实用的状态方程、对应状态方程、基团加和法等,在工程中得到更为广泛的应用。它们建筑在一定的理论方法的基础上,并且往往是得到正确理论的前奏。参见教材的绪论。

基于上述对物理化学框架的认识,在教材内容组织上有以下特点:

(1) 全书分为五篇,即平衡篇、速率篇、结构篇、统计篇、扩展篇。其中第一、二篇是宏观层次的内容,第三篇是微观层次,第四篇是从微观到宏观层次,第五篇延伸至界面现象、电解质溶液、电化学和胶体,三个层次一并讨论。

(2) 平衡篇共五章。其中第1章物质的 pVT 关系和热性质,介绍两类最重要的纯物质特性;第3章中的逸度和活度部分,介绍混合物的特性。第2章热力学定律和热力学基本方程,第3章中的多组分系统的热力学部分,介绍宏观层次的普遍规律。第4章相平衡和第5章化学平衡,则是两个主要的应用。这样编排是希望将普遍规律与物质特性清晰地区分。以后各章就不再这样刻意分清了。

(3) 速率篇共三章。其中第6章传递现象是新加的,原因是:第一,速率过程全面地说应包括物质传递、热量传递、动量传递和化学反应,正如平衡篇中全面地讨论 pVT 变化、相变化和化学变化,速率篇也应全面地包括传递和反应两个方面。第二,传递和反应有类似的理论基础,它们都可用气体分子运动学说和统计力学来研究,并可统一组织在不可逆过程热力学中来讨论。第三,传递对于生物化学过程、多相催化和电极过程、以及各种化工过程都有极其重要的意义。第四,物理化学中介绍传递现象主要是分子传递规律,除基本定律外,还要讨论布朗运动、不可逆过程热力学、获得传递性质的理论、半经验和实验方法等。化工原理中则主要是传递现象的应用,它侧重于和流体力学结合,解决工程实际问题,两者并不重复。第7章、第8章是化学动力学。其中关于反

应速率的理论有一简要介绍。在统计篇学过统计力学以后, 还有一章速率理论, 进行比较深入的讨论。作为一般要求, 上述简单介绍也已足够。

(4) 结构篇共三章。第 9 章量子力学基础, 第 10 章化学键和分子间力, 第 11 章波谱原理, 使微观层次的理论方法、半经验方法和实验方法有一个虽然是初步的, 但却是较全面的阐述。结构篇对化学类学生的重要性毋庸置疑。即使对化工类学生, 由于生命科学和材料科学的发展, 由于精细化学品的发展, 对微观层次的知识也提出了更高要求。分子设计、药物设计、材料设计等将逐步变为常规的方法。量子化学、分子力学的知识愈来愈显示其重要性。逐步增加这部分内容是一种趋势。

(5) 统计篇共三章。第 12 章独立子系统的统计热力学, 能够提供标准态热性质的理论预测方法。第 13 章相倚子系统的统计热力学, 主要针对 pVT 关系和非理想性, 从应用来说, 它比第 12 章更为重要。过去教材通常没有这一章, 从框架结构来说, 是一种缺陷。第 14 章速率理论, 则是在统计力学基础上, 进行更前沿的介绍。

(6) 扩展篇共四章。第 15 章界面现象, 第 16 章电解质溶液, 第 17 章电化学, 第 18 章胶体。它们的内容原则上也可以分散到以上有关平衡和速率的章节中去, 但它们都已形成独立的分支学科, 因此作单独处理, 并进行三个层次的综合讨论。

4. 知识的更新

知识更新是时代的要求。物理化学作为基础理论, 其内容是相对稳定的。但是一方面理论仍在不断发展, 另一方面, 即使是成熟的内容, 过去在教材中往往也偏重于平衡, 不够完整。在教材内容的更新上有以下考虑:

(1) 从整体上, 增加了传递现象和相倚子系统的统计热力学, 使物理化学内容从框架上得到较完整的反映。量子化学内容也较过去有较大的增强。

(2) 不可逆过程热力学作为宏观层次研究速率的工具, 过去没有能恰当反映。由于它对传递现象的应用最为突出, 因而放在第六章传递现象中介绍, 并兼顾化学反应。

(3) 在各章中努力介绍一些新的知识, 例如: 超临界萃取(第 1 章), 声波致冷(第 2 章), 高级相变(第 4 章), 振荡反应与混沌(第 8 章), 隧道效应(第 9 章), 定域分子轨道, 超分子(第 10 章), 光电子能谱(第 11 章), 计算机分子模拟(第 13 章), 分子动态学(第

14 章), LB 膜(第 15 章), 双电层理论和绝对电势(第 17 章), 高分子的流变性(第 18 章)等。这些内容所占篇幅并不大, 目的在于给学生一个印象, 增加信息量。

(4) 平衡篇比过去有所削减。热力学第一定律放在第 1 章热性质中作复习性介绍, 以减少与大一化学的重复。热力学计算则在第 2 章介绍了热力学基本方程后综合地讨论。具体撰写上也力求精练, 使这一篇的总篇幅比过去有较多紧缩。

5. 突出应用

学习理论的目的是为了应用, 在整个教材内容中要十分突出应用的观点, 但并不代替后续专业课程, 而是为了更好的衔接。

(1) 热力学有三个主要的应用: 一是得到平衡判据, 二是能量有效利用, 三是研究速率过程(不可逆过程热力学)。从克劳修斯不等式或不可逆程度的度量, 可以统一地引申出这三个方面。其中能量有效利用还包括能量衡算和有效能分析, 虽然在课程中不能展开, 但作一概要介绍将使学生对热力学的应用有一全面的概念。

(2) 相平衡计算过去比较忽视, 以致学了逸度活度后不知道有什么应用。作一简要介绍并举例可使学生从理论到应用有一完整的认识。

(3) 动力学有两个主要的应用: 一是设计反应器, 控制工艺条件; 二是研究反应机理。在反应器方面, 有间歇釜式、连续釜式和连续管式。在内容中均有所反映。

(4) 在其他各章中, 应用的观点都在努力贯彻。

6. 其他改进

(1) 每一章之前, 有一个本章要求。大致分为掌握、理解、了解等档次, 供学习时参考。

(2) 每一章引言后, 有一个本章框架, 帮助掌握本章内容的结构安排。

(3) 每一章引言中, 有一段简史。

(4) 每一章后有习题, 内容侧重于基本的, 一般难度不高。

(5) 每一章后有思考题。

(6) 每一章后列有参考书, 有的还有数据来源。

(7) 另外出版一本教学指南, 其中有《物理化学》(第四版)的使用说明、思考题和习题解答。

7. 教学思想和教学方法必须改革

我们要传授知识,但更重要的是科学方法的训练。我们要学会严密的和循序渐进的方法,但也要重视模糊的和跳跃式的思维。教材不需要按章按节按页讲授,完全可以根据实际情况有选择地或改变前后次序进行处理。作为一本教材,希望学生学了以后,能知道那一类知识在框架中的位置,以便今后深入考察和钻研;更希望通过典型章节的学习,体会在字里行间中蕴藏着的科学的方法。教学一定要少而精,这样才能为今后博而通打下坚实的基础。

各章内容安排的原则和参考学时建议

平 衡 篇

第 1 章 物质的 pVT 关系和热性质

1. 在绪论中已指出,对于物理化学三个层次中的任一个,都可以区分为普遍规律和物质特性两个方面。本章主要介绍纯物质在宏观层次上的两类平衡特性: pVT 关系和热性质,它们是分子的热运动和分子间相互作用在宏观上的反映。宏观层次上平衡的普遍规律则由热力学提供,见第 2 章。普遍规律只有与物质特性结合才能解决实际问题,由此可见本章在物理化学框架的平衡篇中所处的重要地位。

2. 本章第 I 部分,物质的 pVT 关系和相变现象,是从实验规律、经验半经验状态方程、理论状态方程等三个方面来阐述的。正如绪论中指出,物质特性通常由三种方法得到,即实验测定、经验半经验方法和理论方法。本部分即据此安排。其中理论方法要进入下一个层次,即从微观到宏观的层次,这里仅是概要地提一下。

3. 为什么不称为气体的 pVT 关系,为什么要包括相变现象,为什么要在这一章介绍 pT 相图。首先,纯物质包括气、液、固三种聚集状态,只说气体不够全面。而既然是三种聚集状态,就不可避免地要说到它们间的相互转变,即相变。许多教材虽然在名称上用气体的性质(如 Atkins),实际上总是要涉及气液相变,也就是说要涉及液体的 pVT 关系。第二,通常都是在第 1 章讲气体液体的 pVT 状态图,而到以后

相平衡中去介绍涉及气液固三相的 pT 相图。现在这样处理可以将状态图与相图的关系讲得很明白, pT 相图是 pVT 状态图在 pT 平面上投影。第三, 在第 2 章热力学中, 如果有了 pT 相图的知识, 对于做涉及相平衡的计算题, 将带来很大方便。还可以讨论克拉佩龙-克劳修斯方程, 使热力学理论得到初步应用。

4. 状态方程中的范德华方程在大一化学或物理中已讲授, 这里只须简要复习。重点放在范德华方程对气液相变的应用, 以及普遍化计算上。对应状态原理和维里方程可概要阐述, 很快带过。

5. 本章第 II 部分, 物质的热性质, 虽然很重要, 但却是在大一化学中已经基本上学习过的。在讲授时需要说明它在物理化学框架中的地位, 对热力学标准状态要强调一下, 总的则不要用很多时间。

6. 参考学时: 包括绪论共 6 学时左右。其中: 绪论(1), 状态图、临界现象和相图(2), 状态方程和普遍化计算(2), 热性质(1)。

第 2 章 热力学定律和热力学基本方程

1. 本章介绍宏观层次上平衡的普遍规律。安排的最大特点在于: 通常都是学了热力学第一定律后即举例计算, 接着学热力学第二定律和熵, 又举例计算, 最后学亥姆霍兹函数和吉布斯函数, 再举例计算。这样做似乎是循序渐进, 实际效果是头绪杂乱, 缺乏系统的计算训练, 形成难关。待学到热力学基本方程, 反而又淡化了。现在的做法是一口气花 4 个学时学第 I 部分, 热力学基本原理, 一直讲到热力学理论框架的中心, 热力学基本方程。然后是第 II 部分, 各类过程中热力学函数变化的计算, 分为 pVT 变化、相变化和化学反应三个方面, 进行系统的计算训练。其中 pVT 变化分理想气体和非理想气体包括液体、固体两个方面, 而以前者为主; 相变化包括可逆相变化和不可逆相变化两个方面; 化学反应则还要穿插热力学第三定律的介绍。

2. 在讨论热力学第二定律时, 突出宏观过程的不可逆性, 而不是像通常那样突出自发性。这样做有几个好处。第一, 实际能发生的过程都是不可逆的。这是实际过程最本质的特点。克劳修斯采用这种说法, Lewis-Randall 采用这种说法, 傅鹰也采用这种说法。自发性虽很直观, 但要严格界定什么是自发过程却很费力, 有时它可以对外作功为准, 有时又必须以可对外作非体积功为准, 所以在本章中仅附带地提一下。第

二, 当根据克劳修斯不等式, 采用 $dS - dQ/T_{\text{环}}$ 或 $T_{\text{环}}dS - dQ$ 来度量不可逆程度, 可统一地引向第二定律的三个主要应用, 即平衡判据、能量有效利用以及不可逆过程热力学。而自发性通常仅用于平衡判据。第三, 与物理学的阐述一致。

3. 第 III 部分, 两类应用。其中平衡判据是开个头, 在以后几章中还要展开。能量有效利用也是重要的应用, 它是一种专门的学问, 在这里则是作为常识介绍。有两种处理方法。第一种方法是照书上内容作简要叙述。第二种方法是仅提一下它的重要性, 鼓励学生自学, 实际上跳过。

4. 参考学时: 8 学时左右。其中: 第二定律、熵、亥氏函数和吉氏函数、热力学基本方程(4), pVT 变化和相变化中热力学函数的变化(2), 化学变化中热力学函数的变化, 第三定律(1), 平衡判据和能量衡算(1)。最好再加 2 个学时的习题课。

第 3 章 多组分系统的热力学, 逸度和活度

1. 本章是第 1、第 2 两章向多组分系统的延伸。其中第 I 部分, 多组分系统的热力学, 是适用于多组分系统的普遍规律; 第 II 部分, 逸度、活度和混合性质, 则是主要用于多组分系统的物质特性。

2. 多组分系统热力学的中心是组成可变的热力学基本方程, 其主要特点是引入化学势, 它是偏摩尔吉布斯函数, 所以首先要讨论偏摩尔量。偏摩尔量的实验测定方法在这里是作为一种常识, 可一带而过。

3. 逸度和活度是两种为表达化学势而引入的物质特性。它们的区别在于选择不同的参考状态。逸度是选择气体的标准状态作为参考状态, 活度则选择纯液体或纯固体, 以及虚拟的具有理想稀溶液性质的状态作为参考状态。引入这两种物质特性的最大优点在于: 化学势表达式将具有类似于理想气体和理想溶液或理想稀溶液的简洁的形式, 这在进一步推导和应用时带来方便。由于逸度和活度引入的目的是一样的, 即为了得到简洁的化学势表达式, 只是选择参考状态的差异, 因此放在一起学习。

4. 逸度和活度是物质特性, 和其他特性一样, 有三种方法得到它们, 即实验方法、经验半经验方法和理论方法。其中理论方法要进入下

一个层次。内容的组织先是进行定义,然后按三种方法(主要是前两种)讨论。至于应用,要进入第4、第5两章。

5. 有一点要强调,虽然逸度的参考状态是气体的标准状态,逸度的使用却不限于气体,而是可以应用于液体和固体。近年来由于同时适用于气液两相的状态方程的发展,逸度用于液体受到格外重视。

6. 活度按参考状态的差异,有四种。第一种用于混合物或稀溶液的溶剂,第二、第三、第四种用于稀溶液的溶质。从教学来说,主要讨论第一、第二两种,第三、第四种可简要介绍,或自学。

7. 混合性质和超额函数是溶液化学的重要内容,但在教材中仅作为常识介绍,可简要提及,不必花许多时间。

8. 参考学时: 6 学时左右。其中: 多组分系统的热力学(2), 逸度和活度(4)。

第4章 相平衡

1. 本章分两部分。第 I 部分,多组分系统的相图,是第一章纯物质相图的扩展。第 II 部分,相平衡热力学和计算,是多组分系统热力学在相平衡中的应用。

2. 多组分系统的相图,主要介绍两组分系统的气液平衡相图和两组分系统的液固平衡相图。两组分系统的高压气液平衡相图、三组分系统的液液平衡和液固平衡相图是常识介绍,可多可少,酌情掌握。

3. 图 4-23,各种类型的两组分气液平衡相图,和图 4-32,各种类型的两组分系统液固平衡相图,很重要,使我们对相图有一个全面的规律性的认识。通过重点剖析几个相图,再结合图 4-23 和 4-32,可收事半功倍之效。

4. 相平衡计算在一般教材中是没有的,其后果是学了多组分系统热力学以及逸度和活度后,没有落实到应用,有脱空之感。但是相平衡计算的技巧性很强,多数要用计算机,在物化课程中没有时间全面展开。在掌握上首先是要有这一内容,但却只需要一种概述,并举一两个例子即可。有兴趣的学生可选修计算物理化学。

5. 稀溶液的依数性是相平衡热力学对稀溶液的应用,它将大一化学中学过的四种依数性相互关联起来,并与一些其他物性如饱和蒸气压、摩尔蒸发焓、摩尔熔化焓、摩尔体积等相联系。但是如果学时数不

够，这部分可以整个省略。

6. 高级相变是常识介绍，可简要阐述或自学。

7. 参考学时：7 学时左右。其中：二元气液平衡相图(3)，二元液固平衡相图(1)，三元相图(1)，相平衡热力学和计算(2)。

第 5 章 化学平衡

1. 本章是多组分系统热力学在化学平衡中的应用，中心是按热力学原理定义标准平衡常数，并针对不同类型的反应，导出各种实用的平衡常数。由此引出两个重要应用，一是判断反应的方向与限度，二是利用热数据计算平衡常数。

2. 化学平衡常数有标准平衡常数 K° ，又有各种实用的平衡常数 K_p 、 K_c 、 K_x 、 K_f 、 K_a 等。其中 K° 是量纲为一的常数，对指定反应来说，其值只取决于温度和标准状态的选择，而与使用条件无关，因而可作为标准。其他 K_p 、 K_c 、 K_x 、 K_f 、 K_a 等可直接用 p 、 x 、 c 等可实测的变量表示，或通过逸度因子和活度因子与上述可实测的变量相关，因而具有实用性，但它们常常还依赖于使用条件。热力学理论不仅从理论上得出存在标准平衡常数 K° ，还得出 K° 与其他实用的 K_p 、 K_c 、 K_x 、 K_f 、 K_a 的关系。至于平衡常数本身的应用，主要是平衡组成计算，它在大一化学中已有讨论，可简要提及。

3. 在教材编写上，对每一种类型的反应，如气相化学反应、液态或固态混合物中的化学反应、溶液中的化学反应、有纯液体或纯固体参加的化学反应等，一一定义其标准平衡常数，以及相应的实用平衡常数，并得到相应的热力学关系式。但在讲授时，只需重点讨论一个，例如气相化学反应，其他的可概要阐述。

4. 平衡常数热力学原理的主要应用之一是反应方向判断，在大一化学中已有讨论，因此不用太多时间。同时平衡则作常识性介绍。

5. 由热性质计算平衡常数及其随温度的变化，是化学平衡热力学原理的最重要的应用，但并不需花很多学时。

6. 参考学时：3 学时左右。

速 率 篇

第6章 传递现象

1. 本章在一般教材中是没有的,但它却是物理化学框架中的重要组成部分。在平衡篇中我们不仅讨论化学平衡,还讨论相平衡和 pVT 变化,在速率篇中如果只介绍化学动力学,而不讨论物质在相内或相际的传递,就有一种不对称的感觉。更为重要的是,在多相催化、电极过程、生物化学过程以至一般的反应过程中,传递现象常常伴随化学反应而生,不能加以忽略。如果由于学时数限制,可以跳过这一章,但是在介绍物理化学结构框架时,应该明确传递现象所处的地位。本章并不代替化工原理中的传质和传热,而是为它们打好更坚实的物理化学基础。

2. 传递现象主要有三种,即扩散、热传导和动量传递。本章重点讨论扩散,其他两个可一带而过。在讨论扩散时,最重要的当然是费克定律,但也要指出还有一些更复杂的情况需要更细致的讨论,它们是:(1) 对多(两)组分系统,有一个选择参照系的问题;(2) 相际传递问题,可使用简化的模型;(3) 如果是非稳态,以脉冲为例,要引入费克第二定律;(4) 和扩散密切相关的布朗运动;(5) 交叉影响,如热扩散。这五种更复杂的情况可以全讲,也可略去几个,例如(3)和(4)。

3. 不可逆过程热力学是一种普遍性规律,并不限于传递现象,放在本章是因为传递现象是最早也是最主要的受益者。在讲授不可逆过程热力学的基本原理时,我们仍应从不可逆程度出发,这显示了热力学理论的逻辑一贯性。由于引入了时间概念,相应地有了熵产生率的概念,并导得不可逆过程的热力学基本方程,它将不同的不可逆过程组织在一个统一的框架之中。然而从原理上说这并不体现新的进展。不可逆过程热力学的新内容是线性唯象关系和昂色格倒易关系,它们是独立于原来热力学理论的新的原理。正是由于这些新的原理,不可逆过程热力学才显示了它的能动作用,能够由一些宏观的传递性质,推测另一些宏观的传递性质。另一方面也应看到,正是由于这些新的原理受到线性的限制,非线性不可逆过程热力学当前正在迅速发展。

4. 和其他部分一样,传递现象也可区分为普遍规律和物质特性两个方面。本章的第 I 部分,传递现象的基本原理,和第 II 部分,不可逆过程的热力学,是普遍规律。本章的第 III 部分,传递性质,则是物质

特性。普遍规律只有和物质特性相结合,才能解决实际问题。和其他物质特性一样,传递性质的扩散系数、导热系数和粘度等,也是由实验、半经验和理论方法获得,从理论上得到传递性质,要进入下一个层次。

5. 参考学时: 4 学时左右。其中: 传递现象基本原理(2), 不可逆过程热力学(1.5), 传递性质(0.5)。

第 7 章 化学动力学

1. 本章也是分为普遍规律与物质特性两个大方面。第 I 部分, 化学动力学基本原理, 讨论的是普遍规律, 主要体现在反应速率方程上。反应级数、反应速率系数、活化能、指前因子等则是相应的物质特性, 他们同样由实验、半经验、理论三种方法得到。本章第 II 部分, 动力学实验方法和数据处理, 说的是实验方法。第 III 部分动力学理论和半经验方法, 则是后两种方法。

2. 动力学基本原理和其他的普遍规律不同, 它并没有以定律或基本假定的形式出现, 而是表现为一种经验规律, 即反应速率方程, 而不像费克定律那样称为定律。一方面是由于反应速率方程类型很多, 有幂函数型和非幂函数型, 幂函数型中又有零级、一级、二级、三级以至分级数, 如再考虑对峙、连串和平行反应以及各种组合, 可以说不计其数。所以虽然历史上有质量作用定律, 现在知道它只适用于基元反应, 并不适用于绝大多数实际反应。另一方面, 反应速率方程目前主要靠实验得到, 而实验受其准确度的限制, 使得反应速率方程往往并不具有唯一的形式。总的来说, 宏观层次动力学的规律经验性较强, 这也从一个侧面说明, 反应速率问题比平衡问题和一般的传递速率问题要复杂得多。

3. 正因为反应速率方程的经验性, 从实用的观点, 第 2 部分, 动力学实验方法和数据处理就显得更为重要。这一部分要介绍积分法、微分法、半衰期法等。还有许多解题技巧。最好能辅以习题课。

4. 动力学理论方法有两个方面, 一是反应机理, 二是基元反应速率理论。反应机理说的是实际反应由哪几步基元反应所构成, 它基本上仍属于宏观层次, 因为基元反应仍是一种宏观的概念, 它是大量的分子直接碰撞的统计平均结果。基元反应速率理论则属于更深入的层次, 它要用到统计力学乃至量子力学, 在本章中是一个概要, 详细的要在学了统计力学以后的第 14 章讨论。