

物理化学

主编◎吕清文 冯长明 楚红英


天津出版传媒集团

 天津科学技术出版社

物理化学

主 编 吕清文 冯长明 楚红英
副主编 吴发超

天津出版传媒集团

 天津科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 吕清文, 冯长明, 楚红英主编. —天津:
天津科学技术出版社, 2018. 6

ISBN 978-7-5576-0656-5

I. ①物… II. ①吕… ②冯… ③楚… III. ①物理化
学 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 317878 号

责任编辑:石 崑

责任印制:兰 毅

天津出版传媒集团

 **天津科学技术出版社**

出版人:蔡 颢

天津市西康路 35 号 邮编 300051

电 话(022)23332369(编辑室)

网 址:www.tjkjbs.com.cn

新华书店经销

三河市宏顺兴印刷有限公司印刷

开本 787 × 1092 1/16 印张 27.75 字数 650 000

2018 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

定价:78.00 元

前 言

厦门大学物理化学学科在国内外享有盛誉，在长期的教学和科研实践中积累了丰富的经验。20世纪90年代中期，在老一辈物理化学家的关心支持下，黄启巽、魏光、吴金添三位教授编写了一套《物理化学》教材并由厦门大学出版社出版，受到了学生的欢迎并得到国内同行专家的好评。随着时间推移，一方面，学科的发展日新月异，特别是以信息技术、能源技术、纳米技术和生物技术为代表的现代科技迅速发展，促进了物理化学与其他学科的进一步交叉融合；另一方面，知识更新步伐加快、现代大学生素质提高和高等教育国际化，对物理化学课程提出了新的、更高的要求。为适应学科的发展变化和新形势的要求，厦门大学物理化学课程组全体教师不断深化教学内容、拓展教学空间、创新教学方法，使厦门大学的物理化学课程成为国家级精品课程，本书也获得普通高等教育“十二五”国家级图书规划立项。

本书具有以下几个主要特点。

1. 拓宽视野。为了适应物理化学学科的发展、扩大学生的知识面，也为了扩大本书的读者群，我们适时、适当地引入了一些与信息、能源、材料和生物等学科有关的物理化学素材和进展，使读者能进一步开拓自己的视野。书中这部分内容均加了“*”以供选用。

2. 去粗取精。为了适应高等教育教学改革的需要，也为了使教师能在课堂上以较少的课时数讲透重点、辨析难点，利用更多的时间去启发学生分析问题，本书将一些重要的公式、方法详细导出，以免使学生浪费宝贵的时间于冗长的数学处理之中。

3. 注重能力。为了使学生能更扎实地理解基本概念，掌握物理化学的思维方法，培养其分析问题、解决问题的能力，也为了使教师能利用习题课借题发挥，对某一阶段的教学内容进行归纳总结以期达到“强调重点、解决难点、补充疏漏点”之目的，本书精选了较多习题和思考题。这些题目大部分来自习题库，少部分选自国内外的物理化学教科书。

本书力图做到内涵较为丰富、外延适当拓展。但由于编者水平所限，书中选材时的疏漏不足之处以及移植他人素材时的点金成铁之处在所难免，倘蒙读者不吝斧正，将不胜感激。

编者

2018年6月

目录

项目一 绪论	1
项目概述	1
项目重点	1
任务一 物理化学的研究目的与内容	1
任务二 物理化学发展历史回顾与展望	2
任务三 物理化学的学科地位与社会作用	3
任务四 物理化学培养化学人才的特色	5
任务五 物理化学的研究方法	5
任务六 教与学的方法	6
项目思考	8
项目二 热力学第一定律	9
项目概述	9
项目重点	9
任务一 热力学简介	9
任务二 热力学基本概念	10
任务三 热力学第一定律概述	16
任务四 恒容热、恒压热、热容	17
任务五 热力学第一定律对理想气体的应用	20
任务六 热化学	26
任务七 热效应与温度的关系——基尔霍夫定律	31
项目思考	33
项目三 热力学第二定律	37
项目概述	37
项目重点	37
任务一 自然界过程的方向和限度	38
任务二 热力学第二定律	40
任务三 卡诺循环与卡诺定理	43

任务四	熵及熵增加原理	47
任务五	熵变计算	55
任务六	热力学第二定律的统计意义	66
任务七	热力学第三定律与规定熵	72
任务八	亥姆霍兹函数和吉布斯函数	75
任务九	热力学基本关系式	80
任务十	亥姆霍兹函数 A 和吉布斯函数 G 的有关性质	83
任务十一	均相系热力学量之间的关系	86
任务十二	非平衡态热力学基本概念	91
	项目思考	104
项目四 化学平衡		114
	项目概述	114
	项目重点	114
任务一	化学反应的方向和限度	114
任务二	化学反应的标准平衡常数	117
任务三	平衡常数的测定与计算	122
任务四	各种因素对化学平衡的影响	127
	项目思考	135
项目五 混合物和溶液		138
	项目概述	138
	项目重点	138
任务一	混合物及溶液组成表示法	139
任务二	偏摩尔量	141
任务三	拉乌尔定律和亨利定律	143
任务四	理想液态混合物与理想稀溶液组分的化学势	146
任务五	液态混合物和溶液的相平衡	151
任务六	真实液态混合物和真实溶液	155
任务七	物质在两相间的分配平衡	159
任务八	气体在金属中的溶解平衡	160
	项目思考	162
项目六 相平衡和相图		165
	项目概述	165
	项目重点	165
任务一	相律	165
任务二	单组分系统的相平衡及相图	171
任务三	二组分系统的气-液平衡	188

任务四	二组分系统的固-液平衡	203
任务五	二组分体系的气-固平衡	219
任务六	三组分系统相平衡	222
	项目思考	234
项目七	统计热力学初步	245
	项目概述	245
	项目重点	245
任务一	概述	246
任务二	分子的运动形式和能级公式	247
任务三	粒子的能量分布和系统微观状态数	249
任务四	熵的统计意义	252
任务五	玻尔兹曼分布和粒子的配分函数	253
任务六	粒子配分函数的计算	256
任务七	热力学函数与配分函数的关系	260
任务八	统计热力学对于理想气体的应用举例	262
任务九	统计热力学对于原子晶体的应用举例	264
	项目思考	265
项目八	化学动力学基础	267
	项目概述	267
	项目重点	267
任务一	化学反应的速率、速率方程式和反应级数	268
任务二	温度对反应速率的影响	280
任务三	反应速率理论简介	286
任务四	典型的复合反应	289
任务五	催化剂对化学反应的影响	297
任务六	光化学概要	302
	项目思考	305
项目九	电化学	309
	项目概述	309
	项目重点	309
任务一	电化学基本概念和法拉第定律	310
任务二	离子迁移数	313
任务三	电解质溶液的导电性质	317
任务四	强电解质溶液的活度和活度系	324
任务五	可逆电池电动势	328
任务六	可逆原电池热力学	334

任务七 可逆电极电势	336
任务八 浓差电池	341
任务九 电动势测定的应用	342
任务十 极化现象	345
任务十一 电解的应用	348
任务十二 金属的腐蚀与防护	350
任务十三 化学电源概要	353
项目思考	355
项目十 界面现象与分散系统	360
项目概述	360
项目重点	360
任务一 表面吉布斯函数	361
任务二 弯曲液面的表面现象	367
任务三 新相生成与亚稳状态	370
任务四 固体表面的吸附作用	374
任务五 溶液表面的吸附	384
任务六 润湿现象	391
任务七 分散系统的分类	397
任务八 溶胶的制备和净化	398
任务九 溶胶的光学性质	399
任务十 溶胶的动力性质	400
任务十一 溶胶的电学性质	402
任务十二 溶胶的稳定性和聚沉	405
任务十三 纳米材料	408
项目思考	412
附录	415
附录一 主要物理及符号	415
附录二 物理常量和换算因子	416
附录三 热力学数据表	417
附录四 一些物质的相变温度和标准相变熵($\Delta_{\text{trs}}S^{\ominus}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	434
附录五 拉格朗日(Lagrange)待定系数法	434
参考文献	436

项目一 绪论

项目概述

化学和物理学之间的关系是非常紧密的。一方面,化学过程总是包含或伴随物理过程。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、热效应等;同时,温度、压力、浓度的变化以及光照等物理因素又可能引起化学变化或影响化学反应的进行。另一方面,构成物质的微观粒子的物理运动形态,如电子的运动、原子的振动等,则决定了物质的化学反应性质。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,逐步形成化学学科的独立分支,叫作物理化学。物理化学是从研究化学现象和物理现象的相互联系入手,应用物理学的实验方法来探索物质的性质和结构的关系,探求化学反应过程中具有普遍性规律的一门科学。

项目重点

1. 物理化学的研究目的与内容
2. 物理化学发展历史回顾与展望
3. 物理化学的学科地位与社会作用
4. 物理化学培养化学人才的特色
5. 物理化学的研究方法
6. 教与学的方法

任务一 物理化学的研究目的与内容

物理化学是化学学科的一个重要分支。它以物理学的思想和实验手段并借助数学方法来研究化学体系最一般的宏观、微观的规律和理论。物理化学为探讨和解决三个方面的问题,形成相应的分支学科。

其一,为解决化学变化方向和限度问题,或者说是探究有关化学各类平衡问题,建立“化学热力学”。后来为了弥补其不过问体系微观行为的局限,又产生了“统计热力学”。

其二,为解决化学反应变化的速率和机理问题,建立“化学动力学”。其三,为探究物质结构与性能关系,研究分子结构和化学键,建立“结构化学”和“量子化学”。可以说,这是物理化学的四大分支学科,也是物理化学理论体系的四大支柱。世界著名物理化学家 P. W. Atkins 在他编著的《物理化学》中,还特地将此理论体系归并为“平衡、结构、变化”三个部分,以明示学科的本征内涵。

物理化学在其发展过程中,为探索其特殊现象与特殊规律,又相继形成诸如“热化学、电化学、光化学、催化化学及胶体化学”等,均视为分门物理化学,但它们都是以物理化学四大理论支柱为基础。随着科学技术的高度发展,学科间渗透日渐频繁,学科界限变得模糊,又突出一些新的学科,诸如“分子反应动力学”“激光化学”等。

任务二 物理化学发展历史回顾与展望

从 18 世纪中叶俄国科学家罗蒙诺索夫(1711—1765)最早使用“物理化学”这一术语开始直到 19 世纪中叶,随着现代工业的发展及化学知识的长期积累,物理化学已胎动于化学母腹之中,1887 年德文《物理化学杂志》创刊,正式宣告了“物理化学”学科的诞生。此后在一个多世纪充满神奇斑斓的发展进程中,物理化学相继树起了三个里程碑。

1. 自 1887 年至 20 世纪 20 年代

物理化学是以化学热力学的成熟和宏观化学反应速率的建立为特征,它主要借助物理学中的力学、热学及气体分子运动论来解决化学平衡和化学反应速率问题。这虽是它在宏观层面上的最初阶段研究,但毕竟迈出了难能可贵、展现曙光的一步。

2. 自 20 世纪 20 年代至 60 年代

随着原子结构和量子理论的建立,物理化学进入物质微观结构及化学变化微观规律的探索阶段,期间提出了化学键理论,测定了大量化学物质的微观结构,还提出了电解质与非电解质溶液的微观结构模型、燃烧爆炸的链式反应机理及一些催化反应机理、电极过程氢超电势理论等,物理化学开始进入分子水平的研究,这一时期的量子化学与结构化学成了化学的带头学科,为整个化学学科奠定了坚实的理论基础。

3. 从 20 世纪 60 年代至今

科学技术的巨大进展,如计算机、各种波谱、电子技术、超真空及激光技术等不断更新,极大地促进了物理化学向深度和广度发展,其特点是研究工作由稳态、基态向瞬态、激发态迈进,由单一分子的结构和行为向研究分子间的相互作用细节深入,由化学体系扩大到生物化学体系及远离平衡态的耗散结构,等等。交叉分子束实验技术的新成就、红外发射光谱方法的发展、表面增强激光拉曼光谱等大量波谱学的进展,使物理化学得以观察固体表面状态和原子排列结构及表面客体分子间反应的实际过程。随着对固体表面构效关系认识的深入,人们已能为固体表面“整容”,使得催化从技艺性走向科学化。近年超短脉冲激光的出现,提高了时间分辨率,使短寿命的瞬态分子可以有效地监测,使分子反应动力学及光化学、催化、电化学等分门学科的研究进入分子水平,使物理化学整个学科的发展迈上一个新台阶。

展望未来,物理化学必将高水平地进行着学科理论渗透及研究手段交汇,并逐渐成为现代化学新思想新概念的主要发源地。目前,对化学体系的混沌、交叉、分形等“复杂

性问题”的研究可以期待有所发现;利用结构化学数据库积累和量子化学计算所得构效知识,可以系统地进行分子设计,合成出人类需要的新物质、新材料;膜模拟生物体系及其他膜技术的研究正取得奇妙的效果;原子(分子)簇的研究正在开辟一个广阔的新领域……激发态光谱实验与理论研究的新发现,再一次燃起人们意欲进行“分子剪裁”的热情。这一切都标志着物理化学正面临着新的突破。

纵观物理化学学科的发展史,可以看出它是一个既古老又蓬勃生机的学科,一个半世纪以来它不断改革进取的步伐从未间断,而今更成为这边风景独好的科学园地。

任务三 物理化学的学科地位与社会作用

一、物理化学的主导地位

20世纪中叶,当时苏联科学院院长、化学家涅斯米扬洛夫曾有一句名言:“现代科学的真正领袖是物理学”。20世纪90年代初,国际知名的物理化学家、中科院唐有祺院士根据20世纪后半叶自然科学发展新态势,也做出一个著名论断:“物理与化学一起是当代自然科学的轴心。”两位大师言简意赅,为人们清晰勾勒出“物理化学”这门璀璨的交叉学科所处的地位与肩负的重任。可以说,物理化学及其家族作为现代化学的核心理论基础与独到的研究方法,以其根基的坚实性、典型的交叉性和理论思维的哲学性,不仅支撑着整个化学学科营垒,而且饮誉自然科学(甚至包括社会科学)殿堂。

据统计,1901—1998年获诺贝尔化学奖共130位,其中约82位是物理化学家或从事物理化学领域研究的科学家。这说明在98个年头中,化学学科最热闹的课题与最引人注目的成就有60%以上是集中在物理化学领域。近30年间,化学物质种类呈指数倍增,预测已达到2000万种,大部分是化学工作者按一定性能要求合成制备出来的,而制备时所利用的化学反应中约90%都与物理化学的催化作用原理密切关联。另据美国《化学文摘》(CA)1991年1—6月的资料统计,生物化学、物理化学、应用化学、有机化学(含高分子化学)的文献比值约为1.9:1.4:1.2:1.0,物理化学位居前列。值得一提的是,物理化学学科的繁荣乃至整个化学学科的发展,应该归功于一位卓越先驱——被誉为现代工业和科学界主干部分基本学说创立者的物理化学家J. W. Gibbs(吉布斯),他在热力学、冶金学、矿物学、岩石学、生理学等诸多领域都有重要发现与巨大建树,尤其是他将热力学理论、物理化学科研实践与高深数学完美结合,建立了其同时代人难以破译的相平衡理论——“Gibbs相律”,从而极大地简化了一大批工业生产过程并使之成本下降,例如,制冷、冶炼、燃烧、能源工程以及合成化学品、陶瓷、玻璃和肥料的大批量生产。从此化学才得以成为世界上规模最大的工业基础。无怪乎,科学历史学家们认为,吉布斯可称得上是美国最伟大的科学家,应与牛顿、麦克斯韦相提并论。显然,将一位物理化学家提到如同物理学巨匠那样显赫,从一个侧面有力地说明物理化学学科在科学界和人类社会生产生活中的崇高荣誉与主导地位。

二、物理化学扩充了化学领域并促进相关学科发展

化学经过300年历程,今天已建立起庞大的知识体系,它不断开拓着广阔而多向发

展的前沿领域,以崭新的姿容迈入交叉学科时代。作为化学学科理论基础的物理化学除形成前述的其分支物化、分门物化之外,又衍生出界面结构化学、分子反应动力学、激光化学、飞秒化学等。物理化学为化学各分支学科,如无机、有机、分析……提供最一般原理,并由此促使它们形成各自的理论体系和研究方法,推动化学研究向纵深发展。例如,化学研究对象从一般键合分子拓宽到准键合分子及非化学计量化合物,从对气液固三种聚集态的研究外延到等离子体、超分子、各种分散态(胶态)及单分子膜的各种状态的研究,从而将对化学过程的温度、压力等外部条件的控制跃升到分子态的控制,以及对一些极端条件(超高温、超高压、超低温、超低压)的化学过程研究,这无疑极大地丰富了化学学科的内容,可见物理化学正在开辟化学学科的新用武之地。

物理化学的形成得益于数学、物理学的基本理论和技术,反之,物理化学的发展也必然推动物理学与数学的发展,使它们理论内涵更丰富、应用更广泛。特别是对于物理学,热力学、物质的结构学说、量子力学无不是最好的例证。此外,历史上也不乏物理化学家和物理学家在对方领域取得成果、做出贡献的先例,例如,对远离平衡态的耗散结构理论、前线轨道理论及分子轨道对称守恒原理、交叉分子束的分子反应动力学研究等颁发的是诺贝尔化学奖。又如,原子簇、分子簇、光物理与光化学、激光化学、表面科学、新材料的研究等既是物理学家更是物理化学家感兴趣、能用武的课题。作为生物学前沿学科——分子生物学更需要物理化学提出更为基本的化学过程信息及生物大分子结构。而在药物合成及药理等研究中,非对称(手性)催化剂的应用可有效地控制药物手性,使疗效更显著。可以说,化学各分支学科间,化学与相邻学科间的交叉渗透,主要是通过物理化学学科进行的。

三、物理化学与经济繁荣及国计民生密切相关

鉴于石油及其他资源日渐呈现短缺的局面,如何寻找新工艺、新材料,开发新能源、新食品源,以提高效率、减少消耗、防治污染,都需要以化学为中心的多学科的努力,其中很多核心的基础研究将是物理化学的中心课题。一旦解决这些难题,就将更新整个国民经济体系,改善国防装备、增强国力,就能进一步发展宇宙空间技术,同时极大地丰富人民的物质与精神生活。如光化学、电化学、光电化学将为新的“干净”能源提供方向与技术。又如,在表面化学研究成果的基础上开发出的一碳化学催化剂,不仅会改变传统煤—电石—化工产品的工艺路线,而且能预示出新的化工原料资源。至于金属—陶瓷复合材料、光电材料、金属非晶体材料等各种特殊性能以及涉及航天航空技术的高新材料均依赖于物理化学的基础研究,而新材料的功能设计完全取决于在原子—分子水平的物质组成、化学键和构型的研究。此外,为了充分利用光能、光合作用增产粮食,也需要物理化学在分子水平上更好地了解作物的生长机制。

物理化学学科对人类生活健康与生态平衡更有积极作用与影响。众所周知的大气层空洞的形成和控制,根本上是光化学过程决定的。物理化学提供的构效信息已经帮助人们生产出人畜低毒或无毒的新农药,催化剂已用来帮助解决汽车尾气污染问题。化学动力学的进程揭示了燃烧过程的基元反应,并为提高燃烧效率、减少污染提出指导性措施。更令人欣喜的是,物理化学的研究已广泛深入到遗传基因、生物工程、药物设计、疾病机制等领域,并取得丰硕的成果。总之,物理化学正在与相关学科携手为开拓新的食品资源、节能减排、维护人类健康、建立和谐社会做出应有的贡献。

任务四 物理化学培养化学人才的特色

物理化学在百年树人的质量与效率上较之其他学科更具明显的特色之处,就是通过其教学与训练,使人才具有较深的理论根基、较宽的学术视野、较佳的实验技能和较高的思维技巧。老一辈化学家几乎都有这样的共识:“凡是有较好的物理化学素养的大学本科,适应能力强且后劲足。”他们容易触类旁通,只要赋予进一步深造,就能较快地开辟新的研究阵地、抢占国际高科技发展的前沿领域。

究其源,这不仅是因为学科本身独具缜密严谨的逻辑体系、多元化的思维方法论和多极化的实验手段技巧,而且还在于其鲜明的哲学理念与唯物辩证法,这是探索自然界奥秘、点燃创新火苗的原动力与推进器。换言之,学科的发展观与人才观均取决于科学的思维观与方法论。在当今我国屈指可数的著名化学家中,名列前茅者多是物理化学家,而它们又同时是化学哲学家,既有高科技的重大成果,也有人文科学与化学哲学的名言佳作。20世纪80年代中期出版的主要以物理化学家为主编的《化学哲学基础》就是一本脍炙人口、能激发创造力的好书,几乎成为每一位大学教师必读的经典论著。

任务五 物理化学的研究方法

20世纪伟大的科学家爱因斯坦十分重视哲学对自然科学研究的指导作用。他说:“认识论同科学的相互关系是值得注意的,它们互为依存……科学要是没有认识论——只要这真是可以设想的——就是原始混乱的东西。”他又说:“物理学当前的困难迫使物理学家比其前辈更深入地掌握哲学问题。”不言而喻,当今世界重要的自然科学家,尤其是物理化学家几乎全是自然哲学家。

既然作为自然科学的带头或领袖学科——物理学都离不开哲学的指导,那么与其融合渗透的化学分支学科——物理化学必然具有丰厚的哲学内涵。或者说,其对于其他化学分支学科则更突显唯物主义哲学观与科学辩证思维观。所以,一般常规科学研究方法对其都是完全适用的。如矛盾的对立与统一的辩证唯物主义方法;实践—认识—再实践……这一认识论方法;由特殊到一般的归纳及一般到特殊的演绎逻辑方法;对复杂研究体系进行简化——通过科学思维建立抽象化的理想模型——上升为理论后再回到实践中加以检验的方法,等等。这些方法都在物理化学的研究中被普遍应用并发扬光大。此外,由于学科本身的特殊性,物理化学作为一个整体(包括结构化学)还有其独特学科特征之理论研究方法。内容归纳如下。

一、宏观方法——热力学方法

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,热力学的研究是唯象的处理方法。它以经验概括出的热力学第一定律、第二定律为理论基础,引出热力学能、熵、吉布斯函数等,再加上 p 、 V 、 T 这些可测量的宏观量作为系统的宏观性质,利用这些宏观性质及其之间的联系,经过归纳与演绎,得到一系列热力学公式或

结论,用以解决物质变化过程各类平衡问题。这一方法的特点是不依赖系统内部粒子的微观结构和过程细节,只涉及物质系统始终态的宏观性质。实践证明,这种宏观的热力学方法十分严谨,至今未发现过实践中有违背热力学理论所得结论的情况。

二、微观方法——量子力学方法

量子力学方法属于微观方法。它是以个别的电子、原子核或其他结构单元组成的微观系统作为研究对象,其表述方法是十分数学化和抽象的,其重要思想是 Schrödinger 方程和能量量子化。它是考察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。

三、微观方法与宏观方法的通道——统计热力学方法

统计热力学方法属于从微观到宏观的方法。它在量子力学方法与热力学方法之间构建一条通道,将二者有机地联系在一起。

平衡态统计热力学是研究宏观系统的平衡性质,但它与热力学的研究不同,它是从个别粒子所遵循的运动规律出发,根据事件发生的概率而导出物质体系的统计行为,然后再进一步去诠释体系的各种宏观性质乃至各式各样的物理化学过程。所以,统计热力学方法是统计平均的方法,是概率的方法。

化学动力学所用的方法则是宏观方法与微观方法的交叉、综合应用,用宏观方法构成宏观动力学,采用微观方法则构成微观动力学。

任务六 教与学的方法

无论教师还是学生,即在讲授或学习物理化学课程时,都应当把一般科学方法与物理化学特殊方法放在重要位置,这就是中国的古训:“授人以鱼,不如授人以渔”。此外,还应该注意挖掘物理化学学科本身所隐含的丰厚哲学思想和自然辩证法,这对丰富教学内容,激发兴趣,点燃创新火苗,都有极大促进作用。

由于本课程独具典型的学科交叉性,对人才素质和思维能力的提高更具奠基性作用,随之也伴有知识点的宽广性与原理的费解性。故初学者首先必须端正学习目的,要有迎难而上的思想准备,并逐渐培养对课程的激情,以便有持续的求知欲。继而再选择适应自己行之有效的学习方法并积极去实践,无疑对自身创新能力受益匪浅。可以说,知识+兴趣+方法+实践=创新能力。然方法多多,难求一统,这里介绍一种方法,简称“四、三、二”原理,仅供参考。也就是说,学习物理化学课程,应遵循“四步循环、三个关系、两个并重,其图解蕴意如下。

一、四步循环并多次反复

四步即“吸收、分析、反馈、总结”,循序渐进,步步深入,又周而复始(以单向实虚箭头构成)且多次循环,如图 1-1,不言自明。需提及的是:各步虽各有蕴意内涵(以箭号至窗

柜所列),但应有重点。

“吸收”:重在课堂听讲须全神贯注,以利课外节时节能。

“分析”:重在明确学习进程与矛盾所在,以便心中有数、措施得力。

“反馈”:重在刻苦钻研和学术交流,尤其后者,学友间展开讨论、相互启发,往往对解释难题有顿悟开窍之感。

“总结”:重在透彻理解与动手归纳,即用自己消化的言语概括制成备忘录并力求运用自如,这无疑是巩固知识乃至一生做学问成败的重要标志与终极目标。

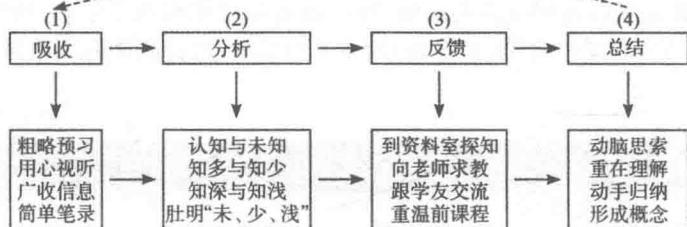


图 1-1

二、三个关系

物理化学是研究化学体系最一般的宏观、微观规律,其中有近似、定性观念层次,但更有真实、严格、量化规律。所以,学习物理化学应该重点协调并处理好:宏观与微观、定性与定量、理论模型与真实结构等三个双结合关系。换言之,在处理知识素材方面,就上述结对的前后各半而言,既要考虑轻重浓淡之别,也应斟酌相关疏密程度,不可一视同仁、机械教条。也就是说,有的问题只要从宏观层次、定性角度理解,有的问题则先忽略次要因素来考虑,分析理想模型设计,以此达到大致范围的判断,这就是国际知名物理化学家卢嘉锡教授常说常用的“毛估”方法。而有的问题则必须自微观、定量方面认真考究,以达到对真实结构的透彻认识,这里应特别重视应用数学原理,严格依据条件推演计算。须知化学家,不唯数学、不要僵化符号的数学,但要具有物化意义灵魂的数学,非如此则无法揭示客观世界自然规律的实质。

三、两个并重

学习物理化学理论,说到底就是学习其奇思妙想、掌握其绝技妙法。例如,经典热力学中的“可逆、平衡”思想,不可达到但可趋近原理,大一统的全局观念,先理想后修正的绝招,这些都是热力学的快刀斩乱麻之功、辩证法思想之魂。又如平衡态热力学中的变量变换法、特性函数法、循环法、标准状态法、极值法、微元法。再如,在化学动力学中的稳态法、线性化方法,等等。总之,各显其艺、相得益彰,方法论始终贯穿整个物化学科,它是认识自然、和谐自然的有力武器。值得指出,为防止理论学习一知半解,演算习题是最有效的检验。因为它可以自测对课程内容的理解程度,并深化其认识。可以说,不会解题就等于没有掌握物理化学。然而,解题要讲“量”,但更要重讲“质”。要善于将前述特征的数理方法活学活用于演算过程中,学会反思题中有题、解中有解,举一反三才能常学常精、常学常新、回味无穷。

目前,物化实验课大多独立门户,但应明确它始终是理论课的本源与实践。因为一本教科书就是一部科学发展史,就是人类生产实践的积累、前人科学试验的结晶。初学者必须以极大热情投身于实验训练之中,力求理论课与实验课互学互动、有机结合,应将其视为日后科研生涯的预备役。此外,不能忽视实验报告,尤其是设计性实验报告,因为它是毕业论文的前奏曲。可以说,实验课是发现客观现象、探索自然规律、成就原始创新的一大途径。因为当今一切重大科技成果在很大程度上是取决于实验思想的革新、实验手段技巧的更新和实验设备效能的提高。显而易见,物化实验课是培育人才求真求实、一丝不苟的科学精神的修炼地,是培养复合型创新型精英人才的必修课。

总之,物理化学既是理论性很深的学科,也是实验性很强的学科,所以理论课(包括演算习题)与实验课(包括实验报告)两者不可偏废,乃课程体系之两翼,必互动促进矣!

项目思考

X I A N G M U S I K A O

1. 简述物理化学研究的目的和内容。
2. 为什么说物理化学具有培养化学人才的特色?

项目二 热力学第一定律

项目概述

热力学是研究各种形式的能量相互转化过程中所应遵循规律的科学。用热力学来分析物质进行的各种变化,把热力学的基本原理用于研究化学现象以及和化学有关的物理现象,就形成了化学热力学。

项目重点

1. 热力学简介
2. 热力学基本概念
3. 热力学第一定律概述
4. 恒容热、恒压热、热容
5. 热力学第一定律对理想气体的应用
6. 热化学
7. 热效应与温度的关系——基尔霍夫定律

任务一 热力学简介

一、热力学的研究内容

化学热力学主要讨论、解决两大问题:

- 化学过程中能量转化的衡算问题;
- 判断化学变化与物理变化的方向和限度问题。

热力学在科学研究和生产实践中都具有重要的指导作用。例如,人们试图用石墨来制造金刚石时,无数次的实验都以失败而告终。后来通过热力学的研究指出,只有当压力超过大气压力 15000 倍时,石墨才有可能转变成金刚石。人造金刚石的制造成功,充分显示了热力学在解决实际问题中的重要指导作用。