

高等学校“十三五”规划教材

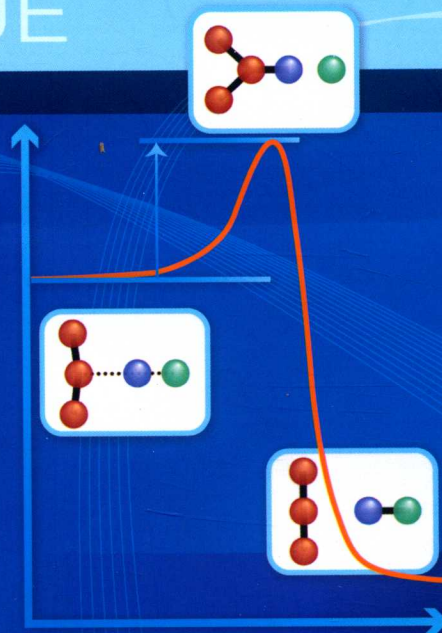
物理化学

第二版

何 杰 主编

邵国泉 刘 瑾 邓崇海 李林刚 副主编

WULI HUAXUE



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

物理化学

第二版

何杰 主编

邵国泉 刘瑾 邓崇海 李林刚 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《物理化学》(第二版)是按照工科物理化学课程教学的基本要求,结合多所学校相关专业教师的教学实践经验编写而成的。全书共分11章:气体的性质、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、统计热力学基础、化学反应动力学、电化学、表面现象、胶体分散系统等。本书在强调基础理论的同时,注意物理化学概念间的关联和原理的应用。各章的小结在总结主要内容的同时,凝练出本章节的主要思想与物理化学方法,给出本章节相关公式和概念间的关联。

《物理化学》(第二版)可作为工科类各专业以及理科应用化学专业本科生的教材,也可供化学、化工等专业的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/何杰主编. —2版. —北京:化学工业出版社, 2018.9

高等学校“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-32704-8

I. ①物… II. ①何… 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(2018)第161762号

责任编辑:宋林青 江百宁
责任校对:王素芹

装帧设计:关 飞

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:中煤(北京)印务有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张26³/₄ 字数680千字 2018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:49.80元

版权所有 违者必究

前言

物理化学研究化学系统行为最为一般的宏观、介观、微观规律与理论,是现代化学的核心内容和理论基础,也是化学与化工等专业本科生一门重要的核心与主干基础课程。物理化学课程不仅在于它的基础性、普适性,同时还在于它诠释了基础理论中的方法论和自然科学的哲学性,在各类人才培养中起着重要的作用。

本书自2011年出版以来,使用的学校和专业不断增加,受到了学生和同行的好评,2015年获中国石油与化学工业优秀出版物(教材类)一等奖。本次修订再版基于广大师生和同行专家对第一版的建议,以及在教学过程中对相关内容的进一步理解。我们的目标仍然是为学生提供一本较好的理解物理化学基本概念、基本原理以及物理化学领域概貌的教科书,使学生有一个较坚实的物理化学基础。在强调基础的同时,我们继续探索如何向学生简要介绍物理化学对相关学科的支撑作用,以强调物理化学的基础性、前沿性和活力。同时,我们仍然保持第一版的简洁性、可读性,但不增加教材的篇幅。在本次修订中,①为了使学生更好地掌握物理化学的各章概念与整体内容,加强内容的总结,章后凝练了各章节的公式;②网络技术的迅速发展为学生了解物理化学基础理论在相关学科的应用提供了很好的平台,因此,本次修订时删除了第一版中的拓展阅读材料部分。

本次修订目标适用对象仍然是化学工程与工艺、制药工程、能源化学工程和应用化学等专业的本科生,同时也考虑到高分子科学与工程、环境科学与工程、安全工程等相关专业本科生的需求。

参加本次修订工作的有:合肥学院邓崇海、刘伶俐(第1、10、11章),安徽理工大学谢慕华、邢宏龙、何杰、石建军(第2、3、7、9章),皖西学院钟煜、李林刚(第4、8章),安徽建筑大学赵东林、陈少华(第5、6章)。全文由何杰教授统稿并任主编,邵国泉、刘瑾、邓崇海、李林刚任副主编。对为本书修订提出建议、意见和帮助的广大师生表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,虽然一再斟酌,但书中难免有疏漏和不当之处,恳请各位读者批评、指正。

编者

2018年6月

第一版前言

物理化学是一门理论性很强的学科。作为化学学科的一个重要分支，物理化学是现代化学的核心内容和理论基础，也是化学与化工类各专业本科生一门重要的主干基础课程。通过物理化学课程的学习，可使学生从理论高度认识大千世界所呈现的化学现象的共同本质，同时，通过物理化学基础知识向专业知识的渗透，可使学生了解基础对专业的重要支撑作用。

物理化学蕴含大量的科学方法论和哲学思想。就物理化学课程本身而言，除了让学生学到有关物理化学方面的基本理论和基本技能以外，更重要的是通过这门课的教学，培养学生从实际问题抽象为理论，并运用理论分析和解决实际问题的方法论；物理化学具有很强的逻辑性，可使学生掌握严密的逻辑推理和思维方法，从而增进学生的认知结构和重组水平，得到科学方法的训练。因此，在一些章节内容的小结中我们凸显了相关的科学方法。

物理化学还是一门实验性学科。物理化学的一项重要任务就是将离散的实验结果进行定量关联，从而建立有关化学过程的理论和技术方法。因此，对于化学化工类学生，物理化学是一门理论与实际紧密联系的学科。在本教材拓展学习材料中介绍了物理化学在相关学科应用的实例。

本教材根据几所学校教师多年的教学实践，以及在编者之间长期的合作与交流基础上，通过集体对物理化学内容的凝练编写而成。由于使用本书的学生可能来自于化学、化工、制药、应用化学、高分子材料、能源、环境科学等不同学科，因此，在内容选择、例题与习题等方面不可能做到面面俱到，只能在拓展内容上做适当兼顾。本书第1、10、11章由合肥学院邓崇海、邵国泉编写；第2、3、7章由安徽理工大学谢慕华、邢宏龙和何杰编写；第4、8章由皖西学院刘传芳、李林刚编写；第5、6章由安徽建筑工业学院赵东林、陈少华和冯绍杰编写；第9章由黄山学院陈国平编写。全书由何杰统稿任主编，邵国泉、刘传芳、刘瑾任副主编。

在此，对本文参考文献的作者及在编写过程中给予帮助的同行表示由衷的感谢。

由于编者水平有限，书中难免有疏漏和不当之处，恳请读者批评指正。

何 杰

2011年11月于安徽理工大学

目 录

绪论	1	2.2.3 热力学平衡态	28
0.1 物理化学研究的内容	1	2.2.4 过程与途径	28
0.2 物理化学的研究方法	1	2.3 热力学第一定律	29
0.3 物理化学的发展	2	2.3.1 热和功	29
0.4 物理化学课程的学习方法	3	2.3.2 热力学能	30
		2.3.3 热力学第一定律的文字表述	30
		2.3.4 封闭系统热力学第一定律的数学 表达式	31
第 1 章 气体的性质	5	2.4 可逆过程	32
1.1 理想气体	5	2.4.1 功与过程	32
1.1.1 理想气体模型	5	2.4.2 可逆过程与不可逆过程	34
1.1.2 理想气体状态方程	6	2.5 恒容热、恒压热及焓	36
1.1.3 摩尔气体常数	8	2.5.1 恒容热 Q_V	36
1.2 理想气体混合物	9	2.5.2 恒压热 Q_p 与焓	36
1.2.1 混合物组成表示法	9	2.6 热容	37
1.2.2 理想气体混合物的状态方程	10	2.7 热力学第一定律对理想气体的应用	39
1.2.3 道尔顿分压定律	10	2.7.1 理想气体的热力学能和焓	39
1.2.4 阿马伽分体积定律	11	2.7.2 理想气体 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 的关系	41
1.3 真实气体	12	2.7.3 理想气体的绝热可逆过程	42
1.3.1 真实气体对理想气体的偏离	12	2.8 热力学第一定律对实际气体的应用	45
1.3.2 气体的液化	13	2.8.1 焦耳-汤姆逊实验	45
1.3.3 真实气体状态方程	15	2.8.2 节流膨胀过程的热力学特征	46
1.4 对应状态原理及普遍化压缩因子图	19	2.8.3 焦耳-汤姆逊系数及其应用	46
1.4.1 压缩因子	19	2.8.4 焦耳-汤姆逊转化曲线	47
1.4.2 对应状态原理与普遍化压缩 因子图	20	2.8.5 实际气体恒温过程中的 ΔH 和 ΔU 的 计算	48
本章小结	22	2.9 相变焓	49
思考题	23	2.9.1 相与相变	49
习题	23	2.9.2 相变焓及可逆相变过程 ΔU 、 ΔH 、 W 和 Q 的计算	50
		2.9.3 相变焓与温度的关系	51
第 2 章 热力学第一定律	25	2.9.4 非平衡相变（非平衡压力或非平衡 温度下）	52
2.1 热力学概论	25	2.10 化学反应热	53
2.1.1 热力学的研究对象	25	2.10.1 化学反应进度	53
2.1.2 热力学的研究方法	26	2.10.2 摩尔反应热	54
2.2 热力学基本概念	26	2.10.3 物质的标准态及标准摩尔 反应焓	55
2.2.1 系统与环境	26	2.10.4 标准摩尔反应焓的计算	56
2.2.2 状态与状态函数	27	2.10.5 反应热的测量	61

2.10.6 标准摩尔反应焓与温度的关系	63
2.10.7 非等温反应过程热的计算	65
本章小结	66
思考题	68
习题	69
第3章 热力学第二定律	73
3.1 自发过程的共同特征	73
3.1.1 自发过程	73
3.1.2 自发过程的实质	74
3.2 热力学第二定律	74
3.3 卡诺循环和卡诺定理	75
3.3.1 热机效率	75
3.3.2 卡诺循环	75
3.3.3 卡诺热机效率	76
3.3.4 卡诺定理及推论	77
3.4 熵的概念、克劳修斯不等式和熵增原理	78
3.4.1 熵的导出	78
3.4.2 克劳修斯不等式	80
3.4.3 熵增原理、熵判据	81
3.5 熵变的计算与应用	82
3.5.1 环境的熵变	82
3.5.2 单纯 p 、 V 、 T 变化过程熵变的计算	82
3.5.3 相变化过程的熵变的计算	87
3.6 熵的物理意义和规定熵	89
3.6.1 熵的物理意义	89
3.6.2 热力学第三定律	89
3.6.3 摩尔规定熵和标准摩尔熵	90
3.6.4 化学变化过程熵变的计算	91
3.7 亥姆霍兹函数与吉布斯函数	92
3.7.1 亥姆霍兹函数	92
3.7.2 吉布斯函数	93
3.7.3 ΔA 及 ΔG 的计算	94
3.8 热力学基本方程	97
3.8.1 热力学基本方程	97
3.8.2 麦克斯韦关系式	99
3.8.3 吉布斯-亥姆霍兹方程	101
本章小结	102
思考题	103
习题	104

第4章 多组分系统热力学 107

4.1 偏摩尔量	107
4.1.1 偏摩尔量的定义	107
4.1.2 偏摩尔量的集合公式	108
4.1.3 吉布斯-杜亥姆 (Gibbs-Duhem) 方程	109
4.1.4 不同偏摩尔量之间的关系	110
4.1.5 偏摩尔量的实验测定	110
4.2 化学势	112
4.2.1 化学势及其物理意义	112
4.2.2 多组分均相系统的热力学基本公式	113
4.2.3 化学势与温度和压力的关系	114
4.3 气体物质的化学势	115
4.3.1 理想气体的化学势	115
4.3.2 实际气体物质的化学势	116
4.4 稀溶液中的两个经验定律	118
4.4.1 拉乌尔定律	118
4.4.2 亨利定律	118
4.4.3 拉乌尔定律和亨利定律的比较	119
4.5 理想液态混合物及各组分的化学势	120
4.5.1 理想液态混合物的定义	120
4.5.2 理想液体混合物中各组分的化学势	120
4.5.3 理想液态混合物的通性	121
4.6 理想稀溶液及各组分的化学势	123
4.6.1 理想稀溶液的定义	123
4.6.2 理想稀溶液中各组分的化学势	123
4.6.3 理想稀溶液的依数性及其应用	124
4.7 实际溶液及各组分的化学势	128
4.7.1 实际溶液对理想模型的偏差	128
4.7.2 非理想液态混合物及化学势	129
4.7.3 非理想稀溶液及化学势	130
* 4.7.4 活度因子的测定与计算	131
本章小结	132
思考题	134
习题	134

第5章 化学平衡 137

5.1 化学反应的平衡条件和化学反应亲和势	137
-----------------------------	-----

5.2 化学反应的平衡常数和等温方程式	138	液平衡相图	169
5.2.1 气相反应的平衡常数——化学反应的等温方程式	138	6.3.2 二组分理想液态混合物的气-液平衡相图的应用	171
5.2.2 溶液中反应的平衡常数	139	6.3.3 杠杆规则及其应用	171
5.2.3 气相反应的经验平衡常数	141	6.3.4 二组分非理想液态混合物的气-液平衡相图	172
5.3 标准摩尔生成吉布斯函数与平衡常数的计算	141	6.4 部分互溶和完全不互溶双液系统相图	175
5.3.1 标准状态下的反应吉布斯函数	141	6.4.1 部分互溶双液系统相图	175
5.3.2 标准摩尔生成 Gibbs 函数	142	6.4.2 完全不互溶双液系统相图	177
5.3.3 标准平衡常数与化学反应计量方程式的关系	143	6.5 二组分固-液平衡系统相图	178
5.4 复相化学平衡	144	6.5.1 相图与步冷曲线的绘制	178
5.5 化学反应平衡系统的计算	147	6.5.2 固相完全互溶系统相图	181
5.5.1 平衡常数的应用	147	6.5.3 固相部分互溶系统相图	182
5.5.2 平衡混合物组成计算	147	6.5.4 固相完全不溶系统相图	183
5.6 各种因素对化学平衡的影响	148	6.5.5 生成化合物系统相图	183
5.6.1 温度对化学平衡的影响——化学反应的等压方程	148	6.5.6 二组分系统 $T-x$ 相图的共同特征	185
5.6.2 压力对化学平衡的影响	151	6.6 三组分系统相图	185
5.6.3 惰性组分气体对化学平衡的影响	153	6.6.1 三角坐标表示法	185
5.6.4 物料对比对平衡组成的影响	154	6.6.2 部分互溶三液系统相图	186
5.7 同时平衡、反应耦合、近似计算	155	6.6.3 部分互溶三液系统相图的应用	187
5.7.1 同时平衡	155	6.6.4 盐水三组分系统的固-液相图	187
5.7.2 反应耦合	156	本章小结	188
5.7.3 近似计算	156	思考题	189
本章小结	156	习题	190
思考题	158		
习题	158		
第 6 章 相平衡	161	第 7 章 统计热力学基础	196
6.1 相律	161	7.1 概述	196
6.1.1 相律的基本概念	161	7.1.1 统计热力学的研究对象与任务	196
6.1.2 吉布斯相律的推导	162	7.1.2 统计热力学研究方法	197
6.1.3 吉布斯相律的局限性与应用	163	7.1.3 统计热力学方法的特点	197
6.2 单组分系统的相图	163	7.1.4 统计系统的分类	197
6.2.1 单组分系统的相律及其相图特征	163	7.1.5 统计热力学的基本假设	198
6.2.2 克拉贝龙方程和克拉贝龙-克劳修斯方程	164	7.1.6 最概然分布与平衡分布	198
6.2.3 典型的单组分系统相图	166	7.2 玻尔兹曼分布律与粒子配分函数	201
6.2.4 单组分系统相变的特征与类型	168	7.2.1 玻尔兹曼分布律	201
6.3 二组分液态混合物的气-液平衡相图	169	7.2.2 粒子配分函数 q	203
6.3.1 二组分理想液态混合物系统气-液平衡相图	169	7.2.3 粒子配分函数的计算	204
		7.3 配分函数和热力学性质的关系	208
		7.4 统计热力学应用——气体	211
		7.4.1 单原子气体	211
		7.4.2 双原子及线型多原子气体	212
		7.5 统计热力学应用——理想气体反应的	

平衡常数	213
7.5.1 化学平衡体系的公共能量标度	213
7.5.2 平衡常数的配分函数表达式	214
7.5.3 标准摩尔 Gibbs 函数和标准 摩尔焓函数	217
本章小结	219
思考题	220
习题	221

第 8 章 化学反应动力学

8.1 化学动力学的基本概念	224
8.1.1 反应速率	224
8.1.2 反应速率的测定	225
8.1.3 基元反应和非基元反应	226
8.1.4 质量作用定律	227
8.1.5 反应级数和速率系数	227
8.2 具有简单级数反应的特点	228
8.2.1 零级反应	229
8.2.2 一级反应	229
8.2.3 二级反应	231
* 8.2.4 n 级反应	234
8.2.5 反应级数的测定和速率方程的 确立	235
8.3 温度对反应速率的影响	239
8.3.1 范特霍夫近似规律	239
8.3.2 阿伦尼乌斯公式	239
8.3.3 活化能	241
8.4 几种典型的复杂反应	243
8.4.1 对峙反应	243
8.4.2 平行反应	245
8.4.3 连串反应	246
8.4.4 复杂反应速率方程的近似处理 方法	248
8.4.5 链反应	251
8.5 反应速率理论简介	254
8.5.1 碰撞理论	254
8.5.2 过渡态理论	259
8.5.3 单分子反应理论	264
* 8.5.4 反应速率理论的发展——分子 反应动力学简介	266
8.6 溶液中的反应动力学简介	268
8.7 催化反应动力学	271
8.7.1 催化与催化作用	271
8.7.2 均相催化反应	274

8.7.3 多相催化反应动力学	277
8.8 光化学反应	279
8.8.1 光化学基本定律	280
8.8.2 量子产率	280
8.8.3 光化学反应动力学	281
* 8.8.4 光化学反应平衡	282
8.8.5 光敏反应和化学发光	283
本章小结	284
思考题	286
习题	286

第 9 章 电化学

9.1 电解质溶液导论	294
9.1.1 电解质溶液导电机理及法拉第 定律	294
9.1.2 离子的电迁移与迁移数	296
9.1.3 电导、电导率和摩尔电导率	298
9.1.4 电解质溶液的活度	303
9.1.5 强电解质溶液理论简介	305
9.2 可逆电池的构成及其电动势测定	307
9.3 可逆电池的热力学	311
9.3.1 Nernst 方程	311
9.3.2 电池反应有关热力学量的关系	312
9.3.3 电极电势和液体接界电势	314
9.3.4 电动势测定的应用	318
9.4 原电池的设计与应用	320
9.4.1 氧化还原反应	320
9.4.2 扩散过程——浓差电池	321
9.4.3 中和反应与沉淀反应	322
9.4.4 化学电源	322
9.5 电极过程	326
9.6 电解的实际应用	330
9.6.1 金属的析出	330
9.6.2 金属的电化学腐蚀和防腐	332
本章小结	334
思考题	335
习题	336

第 10 章 表面现象

10.1 界面及界面特性	341
10.1.1 表面与界面	341
10.1.2 比表面积	341
10.2 表面吉布斯函数与表面张力	342

10.2.1	表面功、表面吉布斯函数及表面张力	342
10.2.2	表面热力学基本方程	344
10.2.3	表面张力与温度的关系	344
10.3	润湿现象	345
10.3.1	润湿角与杨氏方程	346
10.3.2	铺展	346
10.4	弯曲液面的表面现象	347
10.4.1	弯曲液面下的附加压力	347
10.4.2	附加压力的大小——Yang-Laplace 方程	347
10.4.3	毛细管现象	348
10.4.4	弯曲液面下附加压力的应用	349
10.5	弯液面上的蒸气压	349
10.5.1	开尔文方程	349
10.5.2	弯液面上蒸气压的应用——亚稳状态和新相的生成	350
10.6	溶液的表面吸附	351
10.6.1	溶液的表面吸附现象	351
10.6.2	表面吸附量	352
10.6.3	Gibbs 吸附公式	352
10.7	表面活性剂及其作用	354
10.7.1	表面活性剂的结构	354
10.7.2	表面活性剂的分类	354
10.7.3	表面活性剂在溶液体相与表面层的分布	357
10.7.4	表面活性剂的实际应用	360
10.7.5	表面活性剂的研究及展望	360
10.8	固体表面的吸附	361
10.8.1	物理吸附和化学吸附	361
10.8.2	经验吸附等温式	362
10.8.3	Langmuir 吸附等温式	364
10.8.4	多分子层吸附等温式	366
	本章小结	367
	思考题	368
	习题	369

第 11 章 胶体分散系统 371

11.1	概述	371
11.1.1	分散系统及其分类	371
11.1.2	胶体分散系统的制备与净化	373
11.2	溶胶的动力和光学性质	375
11.2.1	溶胶的动力性质	375
11.2.2	溶胶的光学性质	377

11.3	溶胶的电学性质	378
11.3.1	胶体粒子的表面电荷	379
11.3.2	双电层理论与胶团结构	379
11.3.3	溶胶的电动现象	382
11.4	憎液溶胶的稳定性和聚沉作用	384
11.5	大分子溶液	388
11.5.1	大分子化合物及其溶液	388
11.5.2	唐南平衡	390
11.6	凝胶	393
11.6.1	凝胶	393
11.6.2	凝胶的分类	393
11.6.3	凝胶的制备	394
11.6.4	凝胶的性质	394
11.6.5	凝胶的应用	395
11.7	乳状液和微乳液	396
11.7.1	乳状液	396
11.7.2	微乳液	398
11.8	其他粗分散系统	399
11.8.1	泡沫	399
11.8.2	悬浮液	401
11.8.3	气溶胶	401
	本章小结	402
	思考题	403
	习题	403

附录 405

附录 1	SI 单位及常用基本常数	405
附录 2	能量单位间的换算	406
附录 3	物质 B 的 $S_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 在不同标准状态之间的换算因数	406
附录 4	元素的原子量表	407
附录 5	某些物质的临界参数	408
附录 6	某些气体的范德华常数	409
附录 7	某些气体的摩尔定压热容与温度的关系 ($C_{p,m} = a + bT + cT^2$)	409
附录 8	某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵及摩尔定压热容 ($p = 100\text{kPa}$, 25°C)	410
附录 9	某些有机化合物标准摩尔燃烧焓 ($p^\ominus = 100\text{kPa}$, 25°C)	412

参考文献 413

绪 论

任何一种化学变化总是伴随着热、光或电等物理变化，而这些物理因素的作用也都会引起物质的化学变化，自然科学中化学和物理历来是相辅相成的两门基本学科。人们在长期的实践活动中注意到物理学和化学的相互联系，并且加以总结，逐步形成了一门独立的学科分支——物理化学（physical chemistry）。1877年，德国化学家奥斯特瓦尔德（W. Ostwald）和荷兰化学家范特霍夫（J. H. van't Hoff）创刊《物理化学杂志》，标志着物理化学作为一门独立的学科正式形成。

0.1 物理化学研究的内容

物质的化学变化和物理现象总是紧密地联系着的。如两种物质之间的化学反应，通常必须经过两种物质分子之间的物理接触才能发生；化学键断裂的必要条件是提供足够的能量使两个原子之间的振动能超过一定限度；在燃烧过程中常伴随着光和热等物理现象产生。

物理化学从研究化学变化和物理现象之间的相互联系入手，从而探求化学变化中具有普遍性的基本规律。

物理化学又称理论化学，是化学的基础学科。物理化学在其发展过程中，逐步形成了化学热力学、化学动力学和结构化学三大支柱。

（1）化学变化的方向和限度——化学热力学

化学系统的宏观平衡性质，属于热力学范畴，以热力学三个基本定律为理论基础，研究化学变化过程中的能量变化关系、变化进行的方向以及进行的限度。同时，探讨外界条件如温度、压力、浓度等对反应方向和平衡位置的影响。它讨论的是变化过程的可能性问题，不涉及时间变量。化学热力学更多地讨论化学系统共性问题，以宏观可测量物理量来描述系统的性质，不涉及分子、原子结构，属于这方面的物理化学分支学科有化学热力学、溶液、胶体和界面化学。

（2）化学反应的速率和机理——化学动力学

化学反应的动态性质，即研究化学或物理因素的变化而引起系统中发生的化学变化过程的速率和变化机理。它讨论的是变化现实性问题，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。

（3）物质结构和性能之间的关系——结构化学

研究化学系统的微观结构和性质。以量子理论为理论基础，研究原子和分子的结构、物体的体相结构、表面相结构，以及结构与物性之间的规律性。可对合成有特殊用途的新材料方面提供方向和线索。属于这方面的物理化学分支学科有结构化学和量子化学。统计热力学架起了微观与宏观的桥梁。

0.2 物理化学的研究方法

物理化学是探求化学内在的、普遍规律性的一门学科，方法论是物理化学课程学习中的

一个重要内容。物理化学的研究方法和一般的科学研究方法有着共同之处。

(1) 科学研究方法

分别采用归纳法和演绎法,理想化、模型化方法。

① 实践→归纳总结→理论→实践;

② 模型→演绎推理→理论→实践;

③ 理想化→修正→实际过程。

(2) 具体的研究方法

物理化学研究除了采用一般的研究方法外,还有学科本身的研究方法,主要有热力学方法、统计热力学方法和量子力学方法。

① 热力学方法属于宏观方法。它以众多质点组成的宏观系统作为研究对象,以三个经典热力学定律为基础,从宏观可测量的物理量,如温度、压力和体积出发,用一系列热力学函数及其变量,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。热力学方法不涉及变化的细节和变化的时间,经典热力学方法只适用于平衡系统。

② 统计热力学方法属于从微观到宏观的桥梁方法。玻耳兹曼(L. E. Boltzmann)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,从而解释宏观现象并能计算一些热力学的宏观性质。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,采用微观方法则构成微观动力学。

③ 量子力学方法属于微观方法。用量子力学的基本方程薛定谔(E. Schrodinger)方程求解组成系统的微观粒子之间的相互作用及其规律,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。

0.3 物理化学的发展

(1) 物理化学的发展

物理化学的发展大致可分为三个阶段。

① 物理化学的形成——萌芽阶段 随着生产活动及科学实验的发展和深入,人类积累的化学知识越来越丰富。至19世纪中后期,由于众多化学家的独立研究并借助于物理学中力学、热学及气体分子运动论的已有成果,化学热力学及化学动力学已成雏形。与此同时,电化学、胶体化学、催化等物理化学分支学科都已有相当数量的基础工作。

“物理化学”一词最早于1752年由俄国科学家罗蒙诺索夫(M. Lomonosov)提出。现代物理化学起源于19世纪60年代至80年代。1887年,“物理化学之父”——德国著名化学家奥斯特瓦尔德和荷兰化学家范特霍夫共同创办了德文的《物理化学杂志》,标志着物理化学真正形成一门独立的学科。从这一时期到20世纪初,物理化学以化学热力学的蓬勃发展为其特征,化学反应速率的唯象规律得以全面建立。

② 物理化学的快速发展 20世纪20~60年代一般被认为是物理化学发展的第二阶段,即物理化学的快速发展阶段。随着原子结构理论的创立、X射线的发现以及量子理论的建立,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。在此期间,提出了化学键理论,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,电极过程的氢超电势机理,以及先后提出的一些催化机理等。这一发展时期的主要特点是量子化学和结构化学的蓬勃发展,为物理化学理论奠定了坚实的基础。这期间化学热力学、电化学、溶液理

论、胶体理论、化学动力学、催化作用及其理论等都得到了迅速的发展。

③ 物理化学的深入与拓展阶段 自 20 世纪 60 年代至今,随着计算机、各种波谱、电子技术、超高真空、微波激光等技术的不断更新和发展,极大地促进了物理化学向深度和广度的发展。近代物理化学研究工作由稳态、基态向瞬态、激发态发展,由单一分子的结构和行为向研究分子间的相互作用细节发展,并由强相互作用研究向弱相互作用研究发展,由体相进入界面相,涵盖了宏观、介观和微观系统,由化学系统扩大到生物化学系统,并且发现了人们尚对其认识不够的远离平衡态的耗散结构等。

(2) 物理化学发展的趋势和特点

随着与本学科密切相关的生命、材料、能源、安全、环境及电子等学科的迅猛发展,给物理化学的发展提供了新的机遇。作为化学理论基础的物理化学,历来就对物理学与数学的新成就最为敏感,不断从这些学科引入新观念、新思想和新方法。同时,物理化学的理论方法及实验技术也越来越广泛地为其他化学学科熟练地应用,更充分地发挥出基础理论的指导作用。当前物理化学的发展有以下趋势和特点:分子反应动态学是当前极为活跃的研究领域,是物理化学中最为基础的研究工作之一;分子设计、分子工程是化学科学中日趋活跃的领域;催化科学是一个活跃的研究领域,世界各国无不在催化基础性与开发性研究中投入巨大的人力、财力;表面与界面物理化学虽是物理化学的传统研究领域,但表面、界面效应及粒子尺寸效应的知识积累呈指数上升,使这一领域的研究有了新的研究方向,提出了在分子水平上进行基础研究的要求;非平衡态热力学与非平衡态统计热力学及其他非线性理论已有重大进展,并已用这类理论开展了化学体系中分叉、分形、混沌等“复杂性”问题的研究。

同时,物理化学扩充了化学研究领域并促进相关学科发展。物理化学作为一门基础学科,在为一些学科发展提供理论支撑的同时,随着学科的交叉也在不断地向其他应用学科渗透。如,时空多尺度的化学工程问题是 20 世纪末化学工程学术界的研究热点。由于用单一尺度上的平均化方法无法解决不同尺度上的过程机理,所以化学工程的许多新技术、新工艺、新装备难以放大。要解决这一难题,只有以物理化学为枢纽,在化学工程理论指导下,研究时空多尺度结构的形成与变化,掌握其共性规律。

物理化学与经济繁荣及国计民生密切相关,特别是在 21 世纪,作为战略研究内容主要部分的能源、安全与环境等学科离不开物理化学的指导。物理化学的进步将使人们在开发新能源、新材料、新食品方面取得越来越多的自由。如电化学、光化学正在敲开新的“洁净”能源大门。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。物理化学的研究已广泛深入到遗传基因、生物工程、药物设计与疾病机制,为开拓新食品资源、维护人类健康做出独特的贡献。

0.4 物理化学课程的学习方法

物理化学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。物理化学课程的学习方法很多,个人特点不同,难以统一,下面的方法仅供参考。

(1) 了解物理化学的发展史

在了解学科发展历史进程中,了解学科的挑战和机遇,了解学科交叉和融合对科学技术进步的作用。

(2) 了解物理化学课程中的一些精髓

① 物理化学广泛使用理想化、模型化的概念,如理想气体、理想稀溶液、理想表面、可逆过程等。这些理想化的概念均可视为实际系统的某一条件趋于零时的极限。如:理想气体可视为压力趋于零时的实际气体;理想稀溶液可视为溶质组成趋于零时的实际溶液;理想表面可视为表面粗糙度趋于零时的实际表面;可逆过程可视为推动力趋于零时的实际过程等。对理想化的模型进行修正即得到近似描述实际系统性质的模型。

② 物理化学理论与实践在发展过程中始终贯穿着哲学思想。“量变到质变”在化学反应中是一个普遍发生的现象,用它可解决一些化学反应速率和化学平衡问题;矛盾的对立双方相互联系并在一定条件下相互转化的规律在物理化学中随处可见,如吸附与解吸、渗透与反渗透、润湿与反润湿、分散与自组装等。客观真理既具有绝对性,又具有相对性,二者是辩证统一的关系,它们相互联系、相互渗透。任何真理都是有其适用条件的,物理化学中的原理和定律也是有其适用条件的,如“平衡态熵最大”使用的条件是孤立系统,“吉布斯函数减小的过程一定是自发过程”这一判据适用于封闭系统等温、等压不做非体积功的过程等。

(3) 做到三勤与处理好三个关系

勤于思考、勤于应用和勤于总结。对抽象的概念如熵等领悟其物理意义,甚至不妨采用形象化的理解。加强物理化学理论的应用对于加深理论的理解和解决实际问题具有很好的功效。系统与环境的关系总是涉及物质与能量的联系,物质自发变化的方向总是朝着物质分散、或能量分散或物质与能量均分散的过程。一个概念原理总是蕴含着这样几个层次的内容:原理、内涵与推论、应用,我们可以形象化地将它描述为:什么叫这个(定义),什么是这个(内涵),是这个会怎样(应用)。就横向来讲,一定存在相关的原理,其间一定有内在的联系,如熵增原理、Gibbs 函数减少原理、平衡态稳定性等,通过总结其相互关系、应用条件等定会有更深的理解,又如把许多相似的公式列出对比,也能从相似与差别中感受其意义与功能。

学习物理化学要处理好宏观与微观、定性与定量、理论模型与真实结构这三个双结合关系,既要考虑轻重浓淡之别,也应斟酌相关疏密程度。

第 1 章 气体的性质

物质的聚集状态通常分为三种，即气态、液态和固态。无论物质处于哪一种聚集状态，都有许多宏观的物理性质，如压力 p 、体积 V 、温度 T 、密度 ρ 、热力学能 U 等。在所有宏观性质中， p 、 V 、 T 是任何物质最基本的物理性质。三者既具有非常明确的物理意义，又易于直接测量（如压力计、容量计和温度计）。通常，对于物质的量一定的纯组分系统，物质的状态决定了物质所有的宏观性质；同时，物质的宏观性质确定后，也就确定了物质所处的状态。一般地，对于物质的量一定的纯组分系统，只要确定 p 、 V 、 T 中任意两个量后，第三个量即随之确定，亦确定了物质所处的状态。

在物质的三种聚集状态中，气体与液体均可流动，统称为流体；而液体和固体又统称为凝聚态。通常，分子（或原子）是构成物质的基本粒子，微观上的分子时刻在高速的运动当中，分子与分子之间存在相互作用，既有引力作用，又有斥力作用。作为凝聚态的液体和固体，分子间的距离较小，表现出较强的相互作用力；而气体分子间的距离较大，分子间作用力相对较弱。

与同温、同压下的液体或固体相比，气体的性质具有明显的优越性。等物质的量的气体的体积比同温、同压下液体或固体的体积要大得多，气体分子间的距离较大，分子间作用力较弱，通常可以忽略；由于气体占有的体积较大，以致气体分子本身的体积相对于其占有的体积也可以忽略。所以气体的性质相对于液体和固体而言要简单得多，人们对其研究起来也就最方便，结果也最完美。凝聚态的液体和固体的结构相对都比较复杂，分子间作用力大，人们对其研究还不充分，甚至还无法研究。但对气体的一些性质加以修正，用来处理液体、固体行为，亦能得到令人满意的结果。因此，物理化学中首先讨论气体的性质，根据讨论的 p 、 T 范围及使用精度的要求，把气体又分为理想气体和真实气体。

1.1 理想气体

1.1.1 理想气体模型

(1) 分子间力

无论以何种状态存在的物质，其内部的分子之间都存在着相互作用，相互作用包括分子之间的相互吸引与相互排斥。分子间吸引力主要表现为范德华力（包括永久偶极、诱导偶极、色散效应）；当分子间距离较近时，分子间排斥力主要有电子云及原子核重叠产生的静电排斥作用力。按照兰纳德-琼斯（Lennard-Jones）的理论，两个分子间的排斥作用与分子间距离 r 的 12 次方成反比，而吸引作用与距离 r 的 6 次方成反比（负号表示作用力方向）。以 E 代表两分子间总的相互作用势能，则可表示为：

$$E = E_{\text{吸引}} + E_{\text{排斥}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1.1-1)$$

式中， A 、 B 分别为吸引和排斥常数，其值与物质的分子结构有关。将式(1.1-1)以图例形式表示，即为著名的兰纳德-琼斯势能曲线，如图 1-1 所示。由图可知，当两个分子相距较远时，它们之间几乎没有相互作用。随着 r 的减小，分子间引力开始起主导作用，且逐

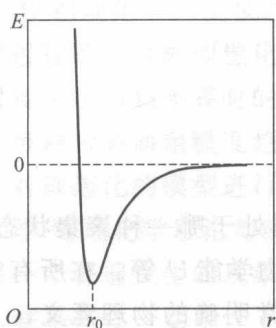


图 1-1 兰纳德-琼斯
势能曲线

渐增强，分子间表现为相互吸引作用，当 $r=r_0$ 时，分子间引力达到最大；当 r 进一步减小时，分子间斥力很快上升为主导作用，从而阻碍分子进一步靠近。气体分子之间的距离较大，故分子间的相互作用较小；液体和固体的存在，正是分子间有相互吸引作用的证明；而液体、固体难以压缩，进一步证明了分子间在近距离时很强的排斥作用。

(2) 理想气体模型

对气体而言，在高温、低压条件下，分子间的距离非常大，分子间的作用力非常小，通常可以忽略不计；同时气体分子本身的体积与气体所占有的体积相比也可以忽略不计，以致气体分子可以看作是没有体积（大小）的质点。从高温、低压下的气体行为出发，从微观上提出理想气体的概念，把分子间无相互作用力、分子本身没有体积的气体称为理想气体。理想气体在微观上具有以下两个特征：a. 分子之间无相互作用力——将气体分子看作是无内部结构的刚性小球；b. 分子本身不占有体积——将气体分子看作是无体积的运动质点。

理想气体是一个科学抽象的概念，实际上绝对的理想气体是不存在的，人们不可能直接来研究理想气体的行为，但它可以看作是真实气体在压力趋近于零时的极限状况。因此，在实验研究过程中，都是把在高温、低压下的真实气体作为工质来研究理想气体的性质，因为在高温时，分子热运动速度快，分子间的作用力很小，可以忽略不计；同时在低压下，分子间的距离大，分子本身的体积相对于气体所占有的体积也可忽略不计，从而在结构上具备了理想气体的两个微观基本特征。

1.1.2 理想气体状态方程

联系 p 、 V 、 T 之间关系的方程称为状态方程。对于组成恒定的纯组分气体系统（即物质的量 n 为恒量），一定状态下，描述其性质的 p 、 V 、 T 三个变量中只有两个是独立的，即当压力和温度确定之后，系统的体积也随着确定了下来：

$$V=f(p, T)$$

对于物质的量可变的纯气体系统，描述系统性质时则需要引入另一变量——气体的物质的量 n ，即：

$$V=f(p, T, n)$$

理想气体状态方程的实验基础是低压下 ($p < 1\text{MPa}$) 气体的三个实验定律：波义耳 (Boyle) 定律、查理士-盖·吕萨克 (Charles-Gay-Lussac) 定律和阿伏伽德罗 (Avogadro) 定律。

(1) 波义耳定律

1662 年波义耳由实验得出如下结论：在物质的量和温度恒定的条件下，气体的体积与压力成反比，即：

$$pV=\text{常数} \quad (n, T \text{ 一定}) \quad (1.1-2)$$

波义耳定律是第一个描述气体运动的数量公式，为气体的量化研究和化学分析奠定了基础。

(2) 盖·吕萨克定律

1802 年盖·吕萨克在查理士的实验基础上进一步总结出如下规律：在物质的量和压力恒定的条件下，气体的体积与热力学温度成正比，即：

$$V/T = \text{常数} \quad (n, p \text{ 一定}) \quad (1.1-3)$$

(3) 阿伏伽德罗定律

1811年阿伏伽德罗做出如下假设,后经实验证实:在相同的温度、压力下,相同体积的任何气体具有相同的分子数,即:

$$V/n = \text{常数} \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1.1-4)$$

上述三个定律分别描述了气体的 p 、 V 、 T 、 n 四个性质质量之间的变化关系,显示出其中两个物理量不变时,另外两个量的变化规律。将上述三个经验定律相结合,通过数学处理可得到理想气体状态方程:

$$pV = nRT \quad (1.1-5a)$$

式(1.1-5a)即为理想气体状态方程的数学表达式。式中, p 的单位为 Pa; V 的单位为 m^3 ; n 的单位为 mol; T 的单位为 K; R 称为摩尔气体常数,实验测定其值为:

$$R = 8.314510 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

因 $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ J}$, 故:

$$R = 8.314510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在一般计算中,可取 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

波义耳定律、盖-吕萨克定律和阿伏伽德罗定律,仅与低压 ($p \rightarrow 0$) 下的实验结果符合,故由它们导出的理想气体状态方程式也仅适用于低压情况下。然而,对实验事实进行抽象,建立理论模型是物理化学处理问题使用的方法之一,即理想化、模型化方法。建立模型之后,根据实际系统的性质,通过对理想模型进行修正,得到描述实际系统或近似描述实际系统的方程。

因为摩尔体积 $V_m = V/n$, 物质的量 $n = m/M$, 所以理想气体状态方程又有以下两种表达式:

$$pV_m = RT \quad (1.1-5b)$$

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1.1-5c)$$

又密度 $\rho = m/V$, 式(1.1-5c) 还可写成:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \quad (1.1-6)$$

故可通过上述公式对气体 p 、 V 、 T 、 n 、 m 、 M 和 ρ 之间进行有关计算。

【例题 1-1】 用管道输送天然气(假设天然气可看作是纯的甲烷),当输送压力为 200 kPa、温度为 25°C 时,管道内天然气的密度为多少?

解: 因甲烷的摩尔质量 $M = 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由下式可得:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \\ &= \frac{200 \times 10^3 \text{ Pa} \times 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (25 + 273.15) \text{ K}} \\ &= 1.294 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

理想气体状态方程适用于理想气体。通常将在任何温度和压力下均服从 $pV = nRT$ 关系的气体称为理想气体。绝对的理想气体是不存在的,但在处理真实气体问题时,在较高温度和较低压力下将其近似看作理想气体,具有重要的实际意义。至于在多大压力范围内可以使用理想气体状态方程来计算真实气体的 p 、 V 、 T 关系,尚无明确的界限。这不仅与气体的