

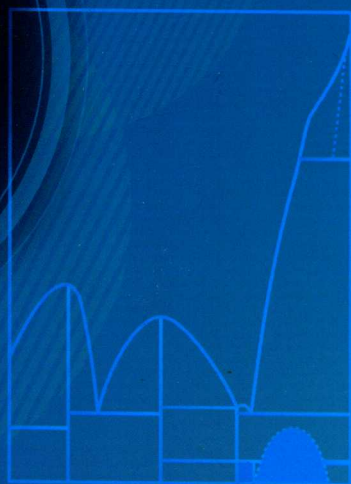
高等学校“十三五”规划教材

物理化学教程

WULI HUAXUE JIAOCHENG

张培青 主编

姜付义 李文佐 孙学勤 副主编



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

物理化学教程

张培青 主编
姜付义 李文佐 孙学勤 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《物理化学教程》按气体、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡体系热力学、相平衡系统热力学、化学反应动力学、电化学、表面物理化学、胶体分散系统安排内容，既系统完整又注重基础和应用，例题和习题与工程应用和生产生活结合紧密，有助于对物理化学理论的理解和接受。书后附有习题参考答案，方便学习。

《物理化学教程》可作为化学类、化工类、环境类、材料类、生物类、食品类、药学类专业本科生的教材，也可供考研人员和相关专业科技人员的参考书。

物理化学教程

主编 张培青

副主编 王岩 宋林青 关飞

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学教程/张培青主编. —北京: 化学工业出版社, 2018. 8

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-32363-7

I. ①物… II. ①张… 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 121221 号

责任编辑: 宋林青 王岩

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 宋夏

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: 三河市双峰印刷装订有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 36½ 字数 941 千字 2018 年 9 月北京第 1 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: 78.00 元



版权所有 违者必究

前言

物理化学是化学、化工及其相关专业如环境、材料、生物、药学、能源等专业的主要基础课，历来受到广大师生的重视。物理化学也称为理论化学，既是化学的重要分支学科之一，又是其他化学分支学科的理论基础，在人才培养方面具有重要作用。物理化学是用数学和物理学的方法研究化学中最具有普遍性的一般规律。随着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学生掌握越来越多的基础知识，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。目前，物理化学教材版本很多，教材内容丰富，水平很高。对于非理论化学专业的学生，由于学时有限，物理化学不是他们的主攻方向，他们只需要掌握物理化学的一些基本原理为他们的专业服务。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，同时参考大量优秀物理化学教材，借鉴这些教材的长处，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，为大学本科非理论化学专业的学生编写了这本物理化学教材。

在内容安排上，我们的原则是既要系统完整、科学先进，又要注重基础和应用。因此，在编写时，适当精简了经典热力学的内容，避免繁杂公式的推导和数学计算，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和最新成果应用的内容，如超临界萃取、臭氧层保护、燃料电池、纳米材料的制备和应用、电化学合成、催化技术的进步与发展等，使物理化学教材紧密联系学科的发展，拓宽学生的知识面。

在章节安排上，将化学平衡热力学一章放在多组分系统热力学之后，使得多组分系统热力学中学到的化学势概念及时用在标准平衡常数的定义和化学反应等温式的导出上。将电化

学热力学和动力学章节置于化学动力学之后，以便在电化学内容中讲述涉及动力学有关的问题。

教材采用章节主要知识点提示的形式，即在每节开始提纲性地列出该节的主要知识点，使章节主要知识点一目了然，便于学生了解要讲的内容和今后的复习。

为便于学生掌握物理化学的基本概念和原理，每章后有思考题、基本概念练习题和习题，并附有基本概念练习题和习题的答案。

本书可作为高等院校化学类、化工类、环境类、材料类、制药类、生物食品类等有关专业的教材，也可供相关专业研究生及科研和工程技术人员参考使用。

在编写本书时，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。

本书由张培青任主编，姜付义、李文佐和孙学勤任副主编，第6章和第9章由姜付义和孙学勤编写，其他章节由张培青和李文佐编写，全书由张培青统稿、定稿。物理化学教研室程建波、李庆忠、金明善、徐秀峰等教授对书稿进行了多次审阅，提出了宝贵的意见和建议；孙逊、肖波、刘杰等副教授在习题、基本概念练习题的编辑中付出了辛勤的劳动；焉炳飞老师在公式和插图编辑中做了大量细致的工作。本书在编写过程中，得到了烟台大学化学化工学院和环境与材料工程学院领导的大力支持，化学工业出版社的编辑为本书的出版付出了艰辛的劳动，在此一并表示衷心感谢！

限于编者的水平，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

2018年3月于烟台

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。本书由张培青任主编，姜付义、李文佐和孙学勤任副主编，第6章和第9章由姜付义和孙学勤编写，其他章节由张培青和李文佐编写，全书由张培青统稿、定稿。物理化学教研室程建波、李庆忠、金明善、徐秀峰等教授对书稿进行了多次审阅，提出了宝贵的意见和建议；孙逊、肖波、刘杰等副教授在习题、基本概念练习题的编辑中付出了辛勤的劳动；焉炳飞老师在公式和插图编辑中做了大量细致的工作。本书在编写过程中，得到了烟台大学化学化工学院和环境与材料工程学院领导的大力支持，化学工业出版社的编辑为本书的出版付出了艰辛的劳动，在此一并表示衷心感谢！

目 录

绪 论	1
0.1 物理化学课程的内容和作用	1
0.2 物理化学的研究方法	4
0.3 近代化学的发展趋势	4
0.4 物理化学的学习方法	5
0.5 物理量的表示与运算	7
0.6 关于标准压强	10
第1章 气体	12
1.1 低压气体的经验定律	13
1.2 理想气体及其状态方程	14
1.3 理想气体混合物	16
1.4 真实气体的液化	19
1.5 真实气体的状态方程	22
思考题	29
基本概念练习题	29
习题	31
第2章 热力学第一定律	33
2.1 热力学概论	34
2.2 热力学的一些基本概念	35
2.3 热力学第一定律的表述	39
2.4 焓和热容	45
2.5 理想气体的热力学能和焓	49
2.6 几种热效应	56

2.7 化学反应的焓变·····	60
思考题·····	68
基本概念练习题·····	69
习题·····	71
第3章 热力学第二定律 ·····	75
3.1 热力学第二定律的表述·····	75
3.2 卡诺循环和卡诺定理·····	79
3.3 熵的概念·····	85
3.4 熵的物理意义和规定熵·····	90
3.5 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能·····	99
3.6 热力学函数间的关系·····	106
思考题·····	113
基本概念练习题·····	114
习题·····	116
第4章 多组分系统热力学 ·····	120
4.1 多组分系统·····	121
4.2 偏摩尔量·····	123
4.3 化学势·····	127
4.4 稀溶液的两个定律·····	130
4.5 气体及其混合物中各组分的化学势·····	132
4.6 理想液态混合物及稀溶液的化学势·····	134
4.7 相对活度的概念·····	140
4.8 稀溶液的依数性·····	144
思考题·····	149
基本概念练习题·····	150
习题·····	152
第5章 化学平衡体系热力学 ·····	156
5.1 化学反应等温式·····	157
5.2 标准平衡常数·····	163
5.3 标准平衡常数的测定与计算·····	167
5.4 各种因素对化学平衡的影响·····	174
思考题·····	182

基本概念练习题	183
习题	186
第 6 章 相平衡系统热力学	190
6.1 相律	190
6.2 单组分系统的相图	197
6.3 二组分理想液态混合物的相图	207
6.4 二组分实际液体混合物的气-液平衡相图	215
6.5 部分互溶双液系的相图	221
6.6 完全不互溶双液系	226
6.7 二组分固态互不相溶系统(有低共熔点)固-液平衡相图	229
6.8 形成化合物的二组分凝聚系统相图	235
6.9 二组分固态互溶系统固-液平衡相图	239
* 6.10 三组分系统的相图	244
思考题	248
基本概念练习题	249
习题	251
第 7 章 化学反应动力学	256
7.1 化学动力学的基本概念	257
7.2 具有简单级数反应的特点	263
7.3 温度对反应速率的影响	275
7.4 典型的复杂反应	281
7.5 反应速率理论简介	294
7.6 催化反应动力学	304
7.7 光化学反应	318
思考题	325
基本概念练习题	326
习题	329
第 8 章 电化学	334
8.1 电化学的基本概念	335
8.2 电解质溶液的电导及其应用	342
8.3 强电解质溶液理论简介	352
8.4 可逆电池和可逆电极	357

8.5 可逆电池热力学	366
8.6 电极电势和电池的电动势	371
8.7 电动势测定的应用	385
8.8 电化学动力学及其应用	392
8.9 金属的腐蚀与防腐	402
8.10 电化学的应用	405
思考题	412
基本概念练习题	413
习题	417

第9章 表面物理化学 422

9.1 表面自由能和表面张力	423
9.2 弯曲液面的附加压强	430
9.3 弯曲液面的蒸气压	436
9.4 溶液的表面吸附	444
9.5 表面膜	447
9.6 固(液)-液界面	451
9.7 表面活性剂及其作用	456
9.8 固体表面的吸附	467
思考题	482
基本概念练习题	483
习题	486

第10章 胶体分散系统 489

10.1 胶体分散系统概述	490
10.2 溶胶的动力性质和光学性质	496
10.3 溶胶的电学性质	503
10.4 溶胶的稳定性和聚沉作用	509
10.5 大分子溶液	515
10.6 凝胶	518
10.7 乳状液	522
10.8 唐南平衡	525
10.9 纳米技术与应用简介	529
思考题	533
基本概念练习题	535

习题.....	538
基本概念练习题和习题参考答案	540
附录	553
附录 I 物理量符号表.....	553
附录 II 国际单位制.....	554
附录 III 希腊字母.....	556
附录 IV 基本常量.....	557
附录 V 压强、体积和能量的单位及其换算.....	557
附录 VI 能量的单位及运算.....	558
附录 VII 原子量表.....	558
附录 VIII 一些气体的摩尔定压热容与温度的关系.....	559
附录 IX 一些有机化合物的标准摩尔燃烧焓.....	560
附录 X 一些物质的热力学数据.....	561
附录 XI 一些物质的自由能函数.....	570
附录 XII 水溶液中某些离子的热力学数据.....	572
参考文献.....	574

化学是研究物质的组成、结构、性质、变化以及变化过程中能量关系的科学。化学是自然科学中一门以实验为基础的学科，也是人类文明的重要组成部分。化学在人类生活、生产、科研等方面起着越来越重要的作用。化学不仅是一门基础科学，也是一门应用科学。化学的研究成果广泛应用于材料、能源、医药、农业、环境等领域。化学的发展推动了人类文明的进步，提高了人们的生活水平。化学是一门充满挑战性和创造性的学科，需要科学家们不断探索和发现。化学的研究方法包括实验、理论计算和模拟等。化学的研究成果为人类提供了丰富的物质和精神财富。化学是一门值得我们去学习和研究的学科。化学的研究成果为人类提供了丰富的物质和精神财富。化学是一门值得我们去学习和研究的学科。

化学是一门基础科学，也是一门应用科学。化学的研究成果广泛应用于材料、能源、医药、农业、环境等领域。化学的发展推动了人类文明的进步，提高了人们的生活水平。化学是一门充满挑战性和创造性的学科，需要科学家们不断探索和发现。化学的研究方法包括实验、理论计算和模拟等。化学的研究成果为人类提供了丰富的物质和精神财富。化学是一门值得我们去学习和研究的学科。化学的研究成果为人类提供了丰富的物质和精神财富。化学是一门值得我们去学习和研究的学科。

绪论

0.1 物理化学课程的内容和作用

物理化学是化学学科的一个分支。“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. B. Ломоносов, 1711—1765) 提出的。1887 年, 由德国科学家奥斯特瓦尔德 (W. Ostwald, 1853—1932) 和荷兰科学家范特霍夫 (J. H. van't Hoff, 1852—1911) 合办的德文《物理化学杂志》创刊, 从此“物理化学”这一学科逐步形成并迅速发展, 至今已形成许多分支, 如化学热力学、化学动力学、结构化学、量子化学、电化学、催化化学、光化学、表面化学、胶体化学和统计热力学等。

自然界中物质的运动形式从低级到高级可分为: 物理运动 (包括机械运动、声、光、电、磁等)、化学运动和生物运动。在这些运动形式中, 往往是高级运动中包含低级运动。以化学运动为例, 化学是研究物质性质与变化的科学。自然界的所有物质都是由大量的原子和分子构成, 化学变化表面上千变万化, 但本质上都是原子、分子或原子团之间的组合或分离。在这些微观粒子相互运动、相互作用的过程中, 必定伴随着热、功、电、光和磁等物理现象, 引起温变、压强和体积等的变化。而温度、压强、电能、光能和磁场等物理因素也有可能引发化学变化或影响化学变化的进行, 所以化学与物理学之间是密不可分的。物理化学就是从化学现象与物理现象之间的联系着手, 用物理学的理论和实验方法来研究化学变化、相变化及其 p 、 V 、 T 物理变化的规律与本质, 了解物质的性质与其结构之间的关系, 以便人们能更好地驾驭化学, 使之造福于人类。其研究方法也主要是采用物理学方法。例如, 煤气燃烧时会放出大量的热; 当接通电池正、负极时, 电池中电极和电解质之间进行化学反应时伴随有电流通过; 照相底片感光所引起的化学反应可使图像显现出来; 等等。在日常生活、生产和科研中, 诸如此类的例子举不胜举。人们在长期的生产实践中注意到这些物质的化学运动和物理运动之间的相互关系, 并加以归纳总结, 逐渐形成一门独立的学科分支——物理化学。

物理化学虽然是化学领域中一门独立的学科, 但是, 它并非完全独立于其他化学学科 (如无机化学、分析化学、有机化学等) 之外。它有别于化学中其他学科, 又与其他学科有

着密切的联系。无机化学、分析化学、有机化学等有着各自关注的问题和研究对象。而物理化学更侧重于研究化学运动中具有普遍性的、更本质的内在规律。正因为如此,物理化学又称为理论化学。

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,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、反应进行得快慢等。因此物理化学为无机化学、分析化学和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。

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)关于化学反应活化能的概念,以及博登斯坦(M. M. Bodenstein, 1871—1942)和能斯特(W. H. Nernst, 1864—1941)关于链反应的概念,对化学动力学的发展做出了主要贡献,使人们可以在理论上控制一个反应进行的速率。

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)和伦敦(F. London, 1900—1954)对氢分子的量子力学处理,为 1916 年路易斯(G. N. Lewis, 1875—1946)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)和斯莱特(J. C. Slater, 1900—1976)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理论。1932 年,马利肯(R. S. Mulliken, 1896—1986)和洪特(F. Hund, 1896—1997)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理论,改变了人们对分子内部结构的复杂性茫然的状况。

第二次世界大战后到 20 世纪 60 年代,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(甚至是超高真空)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本质,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、范德华分子、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强等条件,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)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、作用之大也可以通过以下数据看出。据统计,20世纪诺贝尔化学奖获得者中,约60%是从事物理化学领域研究的科学家,在中国科学院化学学部和中国工程院化工、冶金与材料工程等学部的院士中,近35%的两院院士是从事物理化学研究或者是物理化学理论和应用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、提高生活质量等诸多方面提供越来越多的支持。

物理化学所包含的内容十分丰富,大致可以分为三大部分,即化学热力学、化学动力学和结构化学。

(1) 化学变化的方向和限度问题

一个化学变化在指定的条件下能否朝着预定的方向进行?如果能够进行,则它将达到什么限度?外界条件如温度、压强和浓度等对反应有什么影响?在变化过程中伴随有什么能量变化?……这些无疑是化学工作者十分关心的问题。研究这一类问题属于化学热力学的范畴。本书首先介绍热力学的基本概念和两个热力学的主要定律,即热力学第一定律和第二定律,引出或定义五个重要的热力学函数,即热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、亥姆霍兹(Helmholtz)自由能(A)和吉布斯(Gibbs)自由能(G),得出几个重要判据,如熵判据、亥姆霍兹自由能判据和吉布斯自由能判据,再介绍热力学基本原理和判据在多组分系统、化学平衡和相平衡等方面的实际应用。这些基本上完成了用化学热力学判断化学变化的方向和限度的任务。

(2) 化学反应的速率和机理问题

一个化学反应的速率究竟有多大?从反应物到生成物的具体历程如何?外界的温度、压强、浓度和催化剂等因素对反应速率有何影响?怎样才能抑制副反应,使反应按人们需要的方向进行?……研究这一类问题属于化学动力学的范畴。本书在化学动力学中先介绍宏观反应动力学的一些基本概念,各类反应的特点及温度、压强、浓度、催化剂等因素对反应速率的影响等,了解反应机理,使人们能更好地掌握化学反应的规律和本质。然后简单介绍化学动力学的主要理论,了解动力学理论的作用和存在的缺点,以便今后进一步加以完善。

(3) 物质的宏观性质和微观结构之间的关系

物质的宏观性质从本质上讲是由物质的微观结构所决定的。要想从根本上理解物质宏观上所具有的性质和化学变化的原因以及反应机理,就必须深入物质的微观世界了解物质的内部结构。不仅如此,研究物质的宏观性质和微观结构之间的关系,还可以为制备各种具有特殊性能的材料(如耐高温、耐低温、耐高压、耐腐蚀、抗老化、抗辐射、吸收特定波长的电磁波等)提供方向和线索。关于物质宏观性质和微观结构之间关系的研究是物理化学又一支——结构化学的研究范畴。

本书不包括结构化学等微观方面的内容,主要学习和探讨属于化学热力学和化学动力学范畴的宏观方面的问题。在掌握化学热力学和化学动力学基本原理的基础上,再介绍它们在电化学、表面化学和胶体化学等方面的应用,拓展物理化学的研究和应用领域,了解物理化学与人们的生产和生活的密切关系。

0.2 物理化学的研究方法

物理化学的研究方法主要分为热力学法、动力学法和量子力学法。

(1) 热力学法

热力学法可以分为经典热力学、统计热力学和非平衡态热力学三种方法。

经典热力学方法是以大量质点所构成的宏观系统为研究对象，直接以宏观实验和观察为基础，处理问题时只注重宏观系统的起始和终了状态，不考虑宏观物体个别分子的行为，不研究系统内部粒子的结构以及变化的具体细节。通过温度、压强、体积及热效应等宏观物理量的变化来总结抽象出共同规律，然后进行逻辑推理，推知系统性质的变化和解释相关伴随的问题。经典热力学只研究系统的平衡态，这时系统的宏观性质不再随时间而改变。所以经典热力学也称为平衡态热力学。经典热力学只考虑化学变化的可能性。例如，根据化学热力学判据知道，氢与氧反应是很容易生成水的，但是如何生成水？反应速率有多大？是通过什么机理进行的？这些问题经典热力学都无法回答，经典热力学中没有时间这个变量。本书主要介绍经典热力学的研究方法。

统计热力学方法是根据组成宏观物体的大量粒子的知识，应用统计力学的原理，用概率统计的方法解释与推算物体的宏观性质和规律。利用粒子的配分函数计算宏观热力学函数的变化，这是一个从微观的、个别粒子的行为，经过统计平均得到宏观的性质，所以常把统计热力学说成是联系微观与宏观的桥梁。这部分内容请参阅相关的物理化学教材。

非平衡态热力学也称为不可逆过程热力学。非平衡态热力学方法是把平衡态热力学方法进一步推广到非平衡态系统和敞开系统，描述系统的状态参数时要考虑时间和空间的坐标，它的研究方法属于微观的范畴，用来揭示实际过程的热力学本质。非平衡态热力学研究方法本书不做介绍。

(2) 动力学法

动力学法大致可分为宏观化学动力学方法和微观化学动力学（或现代化学动力学）方法。宏观化学动力学方法主要研究化学反应速率的表示和测量、各种不同级数反应的特点、外界因素（如温度、压强和催化剂等）对反应速率的影响和反应的机理等。微观反应动力学也称为分子反应动态学，主要是从分子水平上研究基元反应的特征，利用交叉分子束反应等实验手段和质谱、红外光谱、磁共振等现代谱仪进行监测，获得反应前后分子的能态，从而揭示化学反应中的能量变化和本质的，进一步完善化学反应动力学的理论。

(3) 量子力学法

量子力学法是以量子力学为基础，以原子和分子为研究对象，利用现代计算机技术求解量子力学方程，获得描述分子中电子运动的波函数和能量信息，进一步得到分子结构、化学键、电子能级和电荷分布等有关的物理量，揭示物质的性质与其结构的内在关系，这是化学研究的理论基础。

0.3 近代化学的发展趋势

在学习物理化学的同时也要关注近代化学的发展趋势，目前比较突出的有以下几个

特点。升计, 因为高提对基中提学整个在降提新提在面, 用提升提的提升提在基提在面

(1) 介观化学发展迅速
介观是介于宏观凝聚态与微观分子和原子之间的领域。由于介观材料的尺寸介于宏观与微观之间, 它既保留一些宏观材料的性质, 又因为粒径很小, 具有巨大的表面积, 显示出一些独特的表面效应和小尺寸效应等特殊性质, 所以介观领域已成为化学及其他学科的研究热点。介观化学就是希望能研究出一系列制备各种小尺寸结构单元的方法, 并根据物理化学原理将结构单元组装成各种一维、二维和三维的介观材料, 测试它们的性能和形成机理, 开发它们在新材料、医药和生命科学中的各种用途。

(2) 表面化学越来越引起重视

多相催化反应总是在固相的表面上进行, 内部体相组分所起作用很小, 如果将贵重的有效组分(如贵金属催化剂)加以分散并均匀地负载在载体上, 就可以节省资源并降低成本。在制备催化剂时应注意扩大固体催化剂的表面积, 改变表面层的结构与性质, 提高催化剂的活性与选择性。现在有的现代谱仪可以测定几个分子厚度的表面层结构。与表面吸附、表面催化、表面膜和表面活性剂等有关的表面化学已渗透到科研、生活和生命的各个领域, 引起了多个领域学者的关注。

(3) 学科的交叉与渗透更加普遍

化学的几个二级学科如无机化学、分析化学、有机化学、高分子化学与物理和物理化学之间经常发生相互交叉、渗透, 有的研究课题已无法分清是属于无机化学的还是有机化学的。化学学科还与其他学科如生命科学、材料科学、环境科学、地球科学、天文学、医学、药学、气象学、农学和林学等学科之间相互交叉, 有着千丝万缕的联系, 出现了许多新的学科增长点。要在某个学科做出显著的成绩, 必须具备相关学科的一些基本知识。

(4) 理论联系实际、拓宽知识的应用更受关注

随着科学技术的迅猛发展, 人们渴望摆脱对化石燃料的依赖, 开发出对环境友好、能重复利用的廉价新能源; 急需研究出治理污染的空气、水资源和土壤的方法; 合成出比自然资源性能更优越的新型功能材料; 制造出高效、廉价、低毒的药物来挽救被各种病痛折磨的病人; 开发出各种高效、低毒的化肥和农药, 保障人类的健康等; 这些都是目前人类十分关注的实际问题。希望从事化学研究的人们能联系实际, 解决迫在眉睫的具体问题。

① 随着科学技术的迅猛发展, 人们渴望摆脱对化石燃料的依赖, 开发出对环境友好、能重复利用的廉价新能源; 急需研究出治理污染的空气、水资源和土壤的方法; 合成出比自然资源性能更优越的新型功能材料; 制造出高效、廉价、低毒的药物来挽救被各种病痛折磨的病人; 开发出各种高效、低毒的化肥和农药, 保障人类的健康等; 这些都是目前人类十分关注的实际问题。希望从事化学研究的人们能联系实际, 解决迫在眉睫的具体问题。

② 随着科学技术的迅猛发展, 人们渴望摆脱对化石燃料的依赖, 开发出对环境友好、能重复利用的廉价新能源; 急需研究出治理污染的空气、水资源和土壤的方法; 合成出比自然资源性能更优越的新型功能材料; 制造出高效、廉价、低毒的药物来挽救被各种病痛折磨的病人; 开发出各种高效、低毒的化肥和农药, 保障人类的健康等; 这些都是目前人类十分关注的实际问题。希望从事化学研究的人们能联系实际, 解决迫在眉睫的具体问题。

③ 随着科学技术的迅猛发展, 人们渴望摆脱对化石燃料的依赖, 开发出对环境友好、能重复利用的廉价新能源; 急需研究出治理污染的空气、水资源和土壤的方法; 合成出比自然资源性能更优越的新型功能材料; 制造出高效、廉价、低毒的药物来挽救被各种病痛折磨的病人; 开发出各种高效、低毒的化肥和农药, 保障人类的健康等; 这些都是目前人类十分关注的实际问题。希望从事化学研究的人们能联系实际, 解决迫在眉睫的具体问题。

④ 随着科学技术的迅猛发展, 人们渴望摆脱对化石燃料的依赖, 开发出对环境友好、能重复利用的廉价新能源; 急需研究出治理污染的空气、水资源和土壤的方法; 合成出比自然资源性能更优越的新型功能材料; 制造出高效、廉价、低毒的药物来挽救被各种病痛折磨的病人; 开发出各种高效、低毒的化肥和农药, 保障人类的健康等; 这些都是目前人类十分关注的实际问题。希望从事化学研究的人们能联系实际, 解决迫在眉睫的具体问题。

⑤ 随着科学技术的迅猛发展, 人们渴望摆脱对化石燃料的依赖, 开发出对环境友好、能重复利用的廉价新能源; 急需研究出治理污染的空气、水资源和土壤的方法; 合成出比自然资源性能更优越的新型功能材料; 制造出高效、廉价、低毒的药物来挽救被各种病痛折磨的病人; 开发出各种高效、低毒的化肥和农药, 保障人类的健康等; 这些都是目前人类十分关注的实际问题。希望从事化学研究的人们能联系实际, 解决迫在眉睫的具体问题。

现代社会, 知识以几何级数的方式加速增长。知识体系的更新周期越来越快。如果以一个知识体系中 20 % 的知识被刷新为一个更新周期的话, 知识体系的更新周期由 19 世纪每 50 年更新一次, 60 年前每 15 年更新一次, 到 20 世纪 90 年代后则缩短到 3~4 年更新一次。不仅如此, 知识综合化的趋势也在加强。传统界限分明的数学、经济、计算机、化学、物理、生物等学科相互渗透、交叉, 产生了诸如数学物理、生物物理、生物化学、材料物理、材料化学、数量经济学、航天生物学等由原来两门乃至几门传统学科综合、交叉在一起的新学科。所有这些表明大学乃至日后硕士、博士期间的学习不可能储备日后工作所需要的全部知识。因此, 不论是从事教育事业的老师还是以学习为主的学生都必须重视这一问题, 即不仅要通过每门课程获取一定的知识, 更重要的是培养获取知识的能力。而大学期间的四五年时

0.4 物理化学的学习方法

间正是培养这种能力的绝佳时机。通过各门课程和各个教学环节逐步提高认识、分析、条理、归纳水平,培养获取新知识的综合能力。作为化学、化工相关专业的学生,通过物理化学课程的学习,正是培养获取新知识能力的最好途径。物理化学是一门逻辑很强的学科,其中的许多定律(如热力学第一、二、三定律等)、定理、公式等就是通过对日常生活、生产中的现象和科学实验结果进行分析、条理和归纳得到的。因此,物理化学是一门很好的提高分析、条理、归纳水平和获取新知识能力的课程。更具体地讲,就是在物理化学的学习过程中,应当培养一种理论思维的能力,或者说是用物理化学的观点和方法来观察、分析化学中一切问题的能力;也即“要用热力学方法分析其有无可能,用动力学的方法分析其能否实现,用分子和原子内部结构的观点分析其内在的原因”。这种能力的培养和获得,非物理化学课程的学习不可,是其他课程所不能取代的。

物理化学是研究物质性质及其变化规律的基础理论课程,通过物理化学课程的学习,要培养一种能用物理化学的观点和方法来看待和分析化学反应和日常生活中一切与化学有关问题的能力。例如,当合成一种新材料或制备新药物时,要会用化学热力学的方法评估一下,这个反应能否进行?如果能够进行,则可能达到的最大限度是多少?用化学动力学的方法分析一下,反应的速率有多大?用什么方法可以加快反应速率以提高产量,并减少副反应的发生?要养成一种习惯,学会用物理化学的眼光去看待日常生活中与化学有关的所有现象。例如,当生病需要使用抗生素时,想一想为什么服药或注射要有一定的时间间隔;盐碱地上的庄稼为何长势不良?剧烈运动后为何不能大量饮用白开水?天旱时在什么情况下可以进行人工增雨以及如何实现人工增雨?有的衣服水洗后为什么会缩水?干洗为什么就不缩水?如何去除衣服上的油渍?怎样使海水淡化?如何进行污水处理?为什么生活在海水中的鱼的肉是淡的?为什么冬天在建筑工地上要在混凝土中加盐?如何制备防水材料?为什么所有石化厂都有许多高高的“塔”?为什么管理不善的煤矿经常发生爆炸事故?为什么石化厂、纺织厂、面粉厂等地要严禁火种?为什么铁制品容易生锈?如何防止金属被腐蚀?为什么植物的茎叶具有防水和自洁功能?……这些问题在学习了物理化学的基本原理后应该能迎刃而解,并能给出改进的方法。

因此,要学好物理化学这门课程,除了一般课程学习中行之有效的方法之外,针对物理化学课程的特点,如下几点可供参考。

① 物理化学是一门逻辑性很强的学科,在贯穿整个物理化学的学习过程中,要注意逻辑推理的思维方法。在进行逻辑推理过程中,时刻都不要忘记了前提(在物理化学中就是假设和条件),逻辑推理的前提与逻辑推理的过程和结果是“皮”与“毛”的关系。

② 做到课前预习、课后复习、培养自学能力。通过课前预习,知道哪里不懂、哪里是难点,有利于抓住老师讲课的重点,提高课堂听课效率;课后复习,温故而知新。在课后复习、整理笔记的过程中,温习老师课堂的讲解,能进一步加深对物理化学定律、概念、公式等的理解。

③ 自己动手推导公式。在课后的复习过程中,要注意自己动手推导公式。物理化学不但公式多,而且每个公式都有其特定的使用范围和条件,这些条件往往不止一条,有的多达三四条,甚至五六条,仅凭听课和课后复习,不亲自推导,要记住物理化学中许多公式及其使用范围和条件是很困难的。这也是物理化学难学的原因之一。解决这一问题最有效的方法就是自己亲自动手推导公式。在推导公式过程中,每一步所需要的假设、条件就自然产生了,最终所得的公式的使用范围和限制条件就自然而然明确了。因为引进的条件就是该公式使用的限制条件,如果不注意公式的适用条件可能会导致错误的结论。此外,通过推导公

式，还能有效培养自己的逻辑思维能力。在学习物理化学时，数学只是一种工具，在推导公式时主要记住公式的物理意义和适用条件，而没有必要记住整个推导过程。

④ 每学完一章，要进行归纳、总结，列出本章所学的内容、定理、定律、公式及其使用条件。通过归纳，使本章所学的内容条理分明，重点、难点一目了然。养成对所学的内容进行梳理、归纳的习惯定会使你受益终生。

⑤ 多做习题。学习物理化学的目的在于运用它，而做习题是将所学的物理化学知识联系实际的第一步。物理化学中的许多定理、定律、公式及其使用范围和条件，只有通过解题才能加以领会。做习题是培养独立思考和解决问题能力的重要环节之一。通过对每章后面的思考题和概念题的练习，可以帮助弄清和加深概念，通过做习题可以掌握学到的知识并会加以运用。做习题不是为了完成任务，应该先复习课本内容，在理解的基础上再做习题。做完后再想一想这道习题用了什么概念，解决了什么问题。所以习题并不是做得越多越好，而是要做一道题有一道题的收获，通过做一道题掌握一类题的解题方法，起到举一反三的作用。

⑥ 学习中要熟悉和掌握物理化学处理问题的方法——热力学方法，亦曰状态函数法。

⑦ 勤于观察、思考。其实只要你用心去观察、思考日常见到的自然现象和周围生活中所接触到的事物，并试着用物理化学的观点、方法去理解、分析它，你就会觉得物理化学并不是那么抽象、只有公式和定律，而会体会到物理化学无处不在。当你用物理化学的方法探明了一些现象和事物的深层原因时，那种内心的愉悦和成就感一定会使你喜欢上物理化学。

另外，要逐步建立一套适合自己的学习方法，要在教师讲授的基础上学会自己去获取和扩展知识，学会看参考书。因为一本教材的内容是有限的，课堂上讲授的内容也是有限的，甚至在课堂上掌握课堂讲授内容也是有限的，在目前这个知识快速更新的时代，只有学会自己获取知识，提高自学能力，学会拓宽和延伸在学校所学的知识，才能永远跟上时代的发展。正如古代伟大的思想家、哲学家、文学家和史学家老子的名言“合抱之木，生于毫末；九层之台，起于累土；千里之行，始于足下”那样，只有踏踏实实、勤奋认真学习，一点一滴积累才能够学好物理化学课程，学到探索问题的思路和方法，培养解决问题的能力，为将来的科学研究和解决实际化学问题奠定良好的基础。

0.5 物理量的表示与运算

物理化学中经常用定量公式来描述各物理量之间的关系，因此正确理解物理量，掌握各种物理量的单位和进行规范的运算就显得十分重要。

0.5.1 物理量的表示

1960年，第十一届国际计量大会通过了国际单位制单位（International System of Units，简称SI单位）。在这个基础上，1984年我国国务院颁布了“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年、1986年和1992年先后颁布了“中华人民共和国国家标准”GB 3100~3102—82、86和93的《量和单位》。本书的物理量和单位均采用“中华人民共和国国家标准”GB 3100~3102—1993的量和单位。

物理量简称为量，凡是可以定量描述的物理现象都是物理量，如温度、压强（习惯称为压力）和体积等都是物理量。物理量一般都是可测量且具有可以进行数学运算的特性，可以