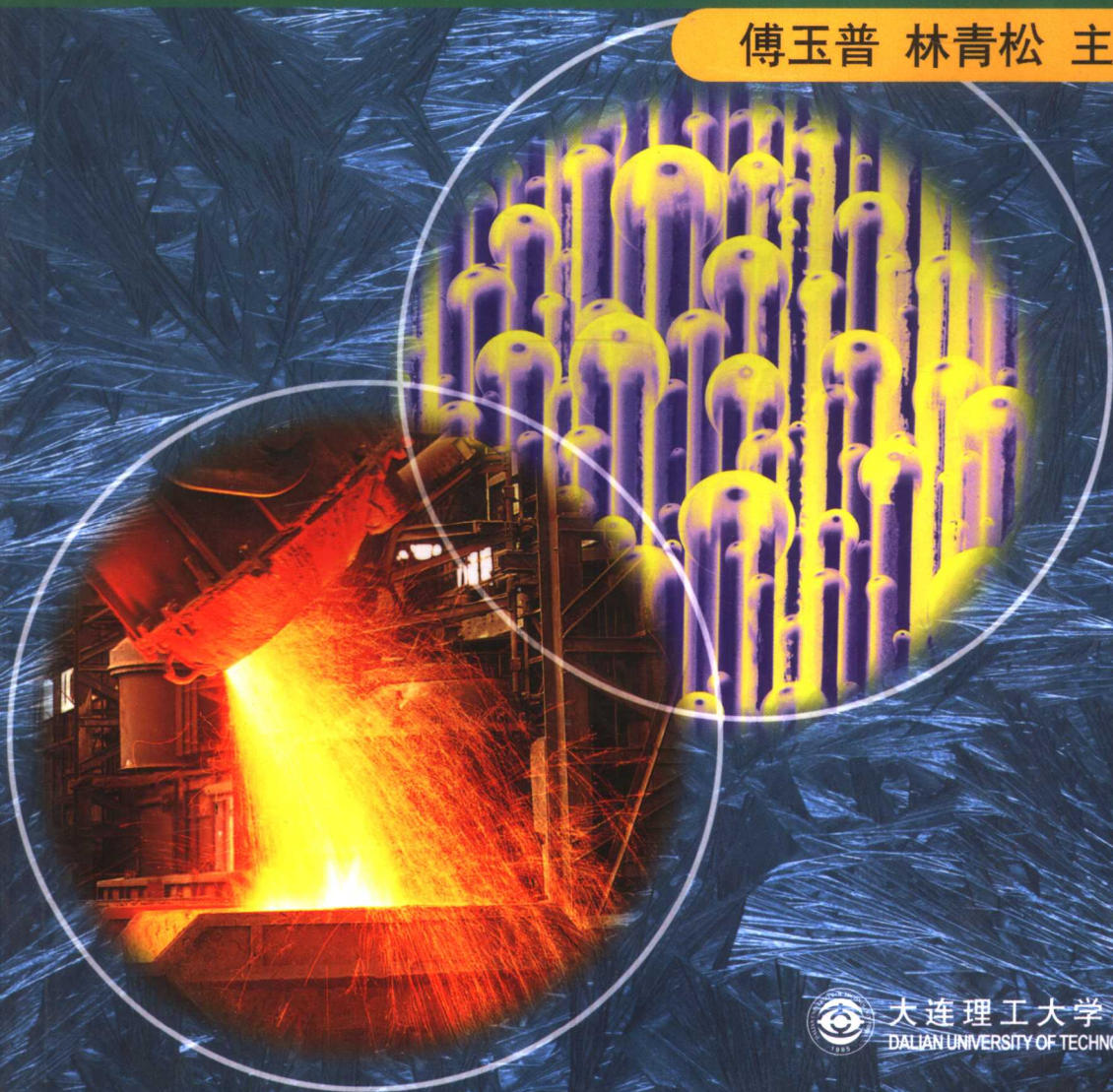


■ 高等学校理工科材料类规划教材

物理化学教程

PHYSICAL CHEMISTRY

傅玉普 林青松 主编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

■ 高等学校理工科材料类规划教材

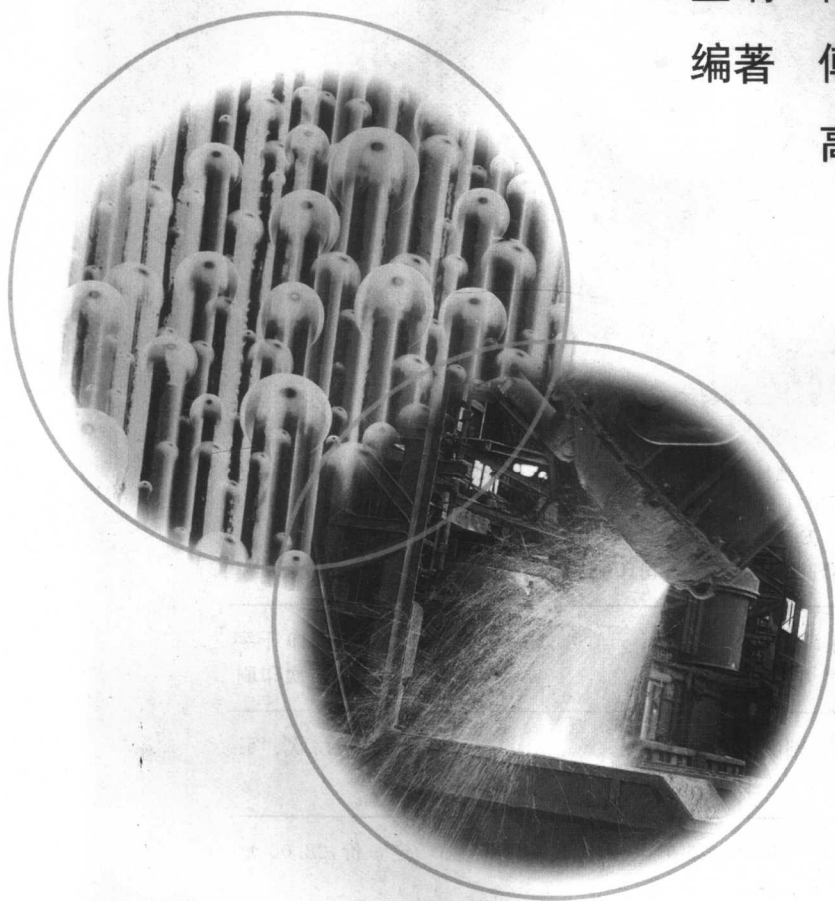
物理化学教程

PHYSICAL CHEMISTRY

主编 傅玉普 林青松

编著 傅玉普 林青松

高玉英 田福平



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

物理化学教程/傅玉普,林青松主编. —大连:大连理工大学出版社,2007.4

高等学校材料类规划教材. 金属材料工程、冶金工程专业

ISBN 978-7-5611-3525-9

I. 物… II. ①傅… ②林… III. 物理化学—高等学校—教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 035681 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84703636

E-mail:dutp@dutp.cn URL:http://www.dutp.cn

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm

印张:22

字数:519 千字

2007 年 4 月第 1 版

2007 年 4 月第 1 次印刷

责任编辑:刘新彦 于建辉

责任校对:欣 宇

封面设计:宋 蕾

ISBN 978-7-5611-3525-9

定 价:28.00 元

前 言

我们已经编写并出版了适用于 96 学时以上的《多媒体 CAI 物理化学》(面向 21 世纪规划教材),以及适用于 60~90 学时的《物理化学简明教程》(普通高等教育“十一五”国家级规划教材)。考虑到其他相关专业的教学需要,我们编写了本书——适用于金属材料工程、冶金工程专业的《物理化学教程》。

本教材在编写时贯彻如下指导原则:

1. 夯实理论基础,强化实际应用,培养创新能力

物理化学是金属材料工程、冶金工程专业的重要基础课,该课程的主要目的是让学生了解并掌握有关物质变化过程的平衡与速率的理论与知识。因此本书通过化学热力学及动力学两章内容,深入、系统地阐述了有关物质变化过程的平衡与速率的规律,夯实了理论基础。同时又通过后续各章,并结合专业中涉及的一些具体问题,强化基础理论知识在专业中的实际应用,以培养学生应用物理化学的原理分析并处理相关专业问题的能力。

2. 注意对传统教学内容的及时更新,提高课程教学内容的严谨性和科学性

物理化学许多传统教学内容中,某些定义、原理、概念的表述近 20 年来已作了许多更新,多半是采用 IUPAC 的建议或 ISO 以及 GB 中的规定。例如,热力学能的定义、功的定义及其正负号的规定、反应进度的定义、标准态的规定、标准摩尔生成焓及标准摩尔燃烧焓的定义、混合物和溶液的区分及其组成标度的规定、渗透因子的定义、标准平衡常数的定义、转化速率的定义、活化能的定义、催化剂的定义等,本书参照相关标准作了全面及时的更新,以不断提高教学内容的严谨性和科学性。

3. 适度反映现代物理化学发展的新动向、新趋势和新应用,保持课程教学内容的时代性和前瞻性

现代物理化学发展的新动向、新趋势集中表现在:从平衡态向非平衡态、从静态向动态、从宏观向微观和介观(纳米级)、从体相向表面相、从线性向非线性、从皮秒向飞秒的发展。此外,现代物理化学发展的许多成果在高新技术中得到了重要应用,因此,本书在加强三基本教学的同时,注意处理好加强基础与适度反映学科领域发展前沿的关系。我们在内容的取舍安排上,把以上的发展趋势作为一条主线贯穿始终,同时还简要介绍了一些涉及物理化学原理的新技术和新应用,以利于开阔学生的知识视野,启迪他们创新的欲望。

4. 针对物理化学课程内容抽象难懂的特点,尽量增加生动的实例及直观的插图,体现课程教学内容的趣味性和直观性

物理化学的基本原理,可以说是博、大、精、深,一些定义、定律及公式,其适用条件十分

严格。因此,为帮助学生脱困、解难,本书在编写时力求多举生动、有趣的与生活、生产、科学实验有关的应用实例或例题并配以形象、直观的插图,以帮助学生准确理解抽象难懂的物理化学原理。

5. 积极贯彻国家标准,注意内容表述上的标准化、规范化,保持课程教学内容的先进性和通用性

1984年,国务院公布《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、1986、1993年先后颁布《中华人民共和国国家标准》,即GB 3100~3102—82、86、93《量和单位》。自1982年至今20余年间公开出版的物理化学教材中,能全面、准确地贯彻国家标准的为数并不多,甚至近年来出版的某些物理化学教材及参考书仍不符合国家标准。例如,“有量纲”、“无量纲”、“有单位”、“无单位”、“原子量”、“分子量”、“潜热”、“显热”、“恒容热效应”、“恒压热效应”、“摩尔反应”、“一个单位反应”、“理想溶液”、“几率”、“ $T\text{ K}$ ”、“ $n\text{ mol}$ ”以及把 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 、 $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 、 $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 、 $\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 分别称为“蒸发热”、“标准摩尔反应热”、“标准摩尔生成热”、“标准摩尔燃烧热”等,仍充斥在许多教材之中;甚至有的教材仍规定 $p=101\,325\text{ Pa}$;有的在定义物理量时指定或暗含单位;有的把量纲和单位相混淆。按GB 3102.8—93的规定,这些都是不标准、不规范、过时或被废止的。本书则高度重视这些问题,力求全面、准确地贯彻国家标准,以保持教学内容表述上的标准化、规范化,使教材更具先进性和通用性。

通过教材的系列化、立体化建设,我们希望搭建与大家交流的平台,共享优势资源。本书是我们对物理化学教学的一个尝试,希望感兴趣的老师能够积极加入,我们愿意与大家共同讨论、共同提高。大家有任何意见或建议,请通过以下方式与出版社联系:

邮箱 jcf@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编者

于大连理工大学

2007年3月

本书所用符号

一、主要物理量符号

拉丁文字母

A	亥姆霍茨函数
A_s	截面面积, 接触面面积, 界面面积
A	化学亲和势
A_r	相对原子质量
a	活度, 范德华参量, 表面积
b	质量摩尔浓度, 范德华参量, 吸附平衡常数
C	热容, 组分数, 分子浓度
c_B	B 的量浓度或 B 的浓度
D	扩散系数, 切变速度
d	直径
E	能量, 活化能, 电极电势
E_{MF}	电池电动势
e	电子电荷
F	自由度数, 法拉第常量, 摩尔流量
f	自由度数, 活度因子, 活化碰撞分数
G	吉布斯函数, 电导
g	重力加速度
H	焓
h	普朗克常量, 高度
I	电流强度, 离子强度
J	分压商
j	电流密度
K	平衡常数, 电导池常数
$K^\ominus$	标准平衡常数
k_f	熔点下降系数
k_b	沸点升高系数
k	玻耳兹曼常量, 反应速率系数, 亨利系数, 吸附速率系数
k_0	指[数]前参量

L	阿伏加德罗常量, 长度
l	长度, 距离
M	摩尔质量
M_r	相对摩尔质量
m	质量
N	粒子数
n	物质的量, 反应级数, 折光指数, 体积粒子数
P	概率因子, 概率, 功率
p	压力
Q	热量, 电量
R	摩尔气体常量, 电阻, 半径
r	半径, 距离, 摩尔比
S	熵, 物种数
s	铺展系数
T	热力学温度
$t_{1/2}$	半衰期
t	摄氏温度, 时间, 迁移数
U	热力学能, 能量
u	离子电迁移率
u_r	相对速率
V	体积, 势能
v	速度
W	功
w	质量分数
X_B	偏摩尔量
x	物质的量分数, 转化率
z	离子价数
y	物质的量分数(气相)
Z	碰撞数, 电荷数

希腊文字母

α	反应级数, 电离度
β	反应级数
Γ	表面过剩物质的量, 吸附量

γ 活度因子
 γ 相
 δ 距离,厚度
 ε 能量,介电常数
 η 黏度,超电势
 θ 覆盖度,接触角
 κ 电导率
 Λ_m 摩尔电导率
 μ 化学势,折合质量,焦汤系数
 ν 化学计量数,频率
 ξ 反应进度
 $\dot{\xi}$ 化学反应转化速率
 Π 渗透压,表面压力
 ρ 体积质量,电阻率
 σ 表面张力,面积
 τ 时间,停留时间,体积
 v 反应速率
 φ 体积分数,渗透因子,电势
 ϕ 相数
 Ω 系统总微态数

二、符号的上标

* 纯物质,吸附位
 $\ominus$ 标准态
 $\ddagger$ 活化态,过渡态,激发态

三、符号的下标

A 物质 A
 aq 水溶液
 B 物质 B,偏摩尔
 b 沸腾
 b 质量摩尔浓度
 c 燃烧,临界态
 d 分解,扩散,解吸
 e 电子
 ex (外)
 eq 平衡
 f 生成
 fus 融化
 g 气态
 H 定焓

i $i=1,2,3,\dots$
 j $j=1,2,3,\dots$
 l 液态
 m 质量
 m 摩尔
 p 定压
 r 半径
 r 反应,可逆,对比,相对
 S 定熵
 su 环境
 s 固态
 sln 溶液
 sub 升华
 T 定温
 trs 晶型转化
 U 定热力学能
 V 定容
 vap 蒸发
 x 物质的量分数
 Y 物质 Y
 Z 物质 Z

四、符号的侧标

(A) 物质 A
 (B) 物质 B
 (c) 物质的量浓度
 (g) 气体
 (l) 液体
 (s) 固体
 (cr) 晶体
 (gm) 气体混合物
 (pgm) 完全(理想)气体混合物
 (sln) 溶液
 (STP) 标准状况(标准温度压力)
 (T) 热力学温度
 (x) 物质的量分数
 (Y) 物质 Y
 (Z) 物质 Z
 (α) 相
 (β) 相

目 录

第0章 物理化学概论 /1

- 0.1 物理化学课程的基本内容 /1
- 0.2 物理化学的研究方法 /3
- 0.3 物理化学的量与单位 /5

第1章 化学热力学基础 /11

- 1.0 化学热力学的理论基础和方法 /11
- I 热力学基本概念、热、功 /12
 - 1.1 热力学基本概念 /12
 - 1.2 热、功 /22
 - 1.3 可逆过程、可逆过程的体积功 /23
- II 热力学第一定律 /27
 - 1.4 热力学能、热力学第一定律 /27
 - 1.5 定容热、定压热及焓 /28
 - 1.6 热力学第一定律的应用 /30
- III 热力学第二定律 /46
 - 1.7 热转化为功的限度、卡诺循环 /46
 - 1.8 热力学第二定律的经典表述 /47
 - 1.9 熵、热力学第二定律的数学表达式 /48
 - 1.10 系统熵变的计算 /52
- IV 热力学第三定律 /57
 - 1.11 热力学第三定律 /57
- V 熵与无序和有序 /59
 - 1.12 熵是系统无序度的量度 /59
 - 1.13 熵与热力学概率 /60
 - 1.14 熵与生命及耗散结构 /62
- VI 亥姆霍茨函数、吉布斯函数 /63
 - 1.15 亥姆霍茨函数、亥姆霍茨函数判据 /63
 - 1.16 吉布斯函数、吉布斯函数判据 /64
 - 1.17 p 、 V 、 T 变化及相变化过程 ΔA 、 ΔG 的计算 /65

VII 热力学函数的基本关系式 /68

- 1.18 热力学基本方程、吉布斯-亥姆霍茨方程 /68
- 1.19 麦克斯韦关系式、热力学状态方程 /70

VIII 多组分系统热力学 /72

- 1.20 混合物、溶液 /72
- 1.21 偏摩尔量 /75
- 1.22 化学势、化学势判据 /77
- 1.23 理想气体的化学势 /80

习 题 /81

计算题答案 /87

第2章 相平衡 /89

- 2.0 相平衡研究的内容和方法 /89
- I 相 律 /90
 - 2.1 相 律 /90
- II 单组分系统相平衡 /94
 - 2.2 克拉珀龙方程 /94
 - 2.3 克劳休斯-克拉珀龙方程 /97
- III 多组分系统相平衡 /101
 - 2.4 拉乌尔定律、亨利定律 /101
 - 2.5 理想液态混合物 /104
 - 2.6 理想稀溶液 /108
 - 2.7 理想稀溶液的依数性 /112
 - 2.8 真实液态混合物、真实溶液、活度 /116
 - 2.9 多组分合金系统中溶质 B 活度 a_B 的计算 /126
- IV 单组分系统相图 /128
 - 2.10 单组分系统的 p - T 图 /128
- V 二组分系统相图 /131
 - 2.11 二组分形成完全互溶固溶体的

相图 /131

2.12 二组分固态完全不互溶的相图 /136

2.13 二组分液态部分互溶系统的液液平衡相图 /142

2.14 复杂相图分析 /143

习 题 /146

计算题答案 /152

第3章 化学平衡 /153

3.0 化学平衡热力学研究的内容 /153

I 化学反应标准平衡常数 /155

3.1 化学反应标准平衡常数的定义 /155

3.2 化学反应标准平衡常数的热力学
计算法 /157

3.3 化学反应标准平衡常数与温度的
关系 /159

II 化学反应标准平衡常数的应用 /162

3.4 理想气体混合物反应的化学平衡 /162

3.5 理想气体与纯固体或液体化学反应的
平衡 /163

3.6 固体化合物的分解压 /166

3.7 范特荷夫定温方程、化学反应方向的
判断 /171

* 3.8 反应物的平衡转化率及系统的平衡
组成的计算 /174

3.9 各种因素对平衡移动的影响 /177

* 3.10 液态混合物中反应的化学平衡 /179

* 3.11 液态溶液中反应的化学平衡 /180

* 3.12 同时反应的化学平衡 /181

* 3.13 耦合反应的化学平衡 /184

* 3.14 氧化物的 $\Delta G_m^\ominus$ -T 图 /185

习 题 /188

计算题答案 /193

第4章 化学动力学基础 /194

4.0 化学动力学研究的内容和方法 /194

I 化学反应速率与浓度的关系 /195

4.1 化学反应速率的定义 /195

4.2 化学反应速率与浓度的关系 /196

4.3 化学反应速率方程的建立方法 /203

4.4 化学反应机理、元反应 /206

II 化学反应速率与温度的关系 /208

4.5 化学反应速率与温度的关系 /208

III 复合反应动力学 /213

4.6 基本型的复合反应 /213

4.7 复合反应速率方程的近似处理法 /217

4.8 链反应 /220

IV 催化剂对化学反应速率的影响 /223

4.9 催化剂、催化作用 /223

V 元反应的速率理论 /225

4.10 硬球碰撞理论 /225

* 4.11 活化络合物理论(ACT)或过渡状态
理论(TST) /226

习 题 /227

计算题答案 /232

第5章 界面层的平衡与速率 /233

5.0 界面层研究的内容和方法 /233

I 表面张力、表面能 /235

5.1 表面张力 /235

5.2 高度分散系统的表面能 /236

5.3 影响表面张力的因素 /236

II 液体表面的热力学性质 /239

5.4 弯曲液面的附加压力 /239

5.5 弯曲液面的饱和蒸气压 /241

5.6 润湿及其类型 /243

5.7 毛细管现象 /246

III 新相生成的热力学及动力学 /247

5.8 新相生成与亚稳状态 /247

5.9 新相生成的热力学与动力学 /247

IV 吸附作用 /249

5.10 溶液界面上的吸附 /249

5.11 固体表面对气体的吸附 /253

V 表面多相反应动力学 /258

5.12 表面多相反应的动力学共同特征 /259

* 5.13 气-固相多相反应动力学 /262

* 5.14 气-液相多相反应动力学 /263

* 5.15 液-液相多相反应动力学 /263

* 5.16 固-固相烧结多相反应动力学 /264

* 5.17 由表面吸附控制的多相反应 /266

习 题 /267

计算题答案 /270

第6章 电解质溶液 /271

6.0 电解质溶液研究的内容 /271

I 电解质溶液的电荷传导性质 /272

6.1 电解质的类型 /272

6.2 电导、电导率、摩尔电导率 /272

6.3 离子电迁移率、离子独立运动定律 /275

6.4 离子迁移数 /276

II 电解质溶液的平衡性质 /278

6.5 离子的平均活度、平均活度因子 /278

6.6 电解质溶液的离子强度 /280

6.7 电解质溶液的离子互吸理论 /281

习 题 /283

计算题答案 /285

第7章 电化学反应的平衡与速率 /286

7.0 电化学反应研究的内容和方法 /286

I 电化学系统 /287

7.1 电化学系统及其相间电势差 /287

7.2 电 池 /288

II 电化学反应的平衡 /292

7.3 原电池电动势的定义 /292

7.4 能斯特方程 /294

III 电化学反应的速率 /303

7.5 电化学反应速率、交换电流密度 /303

7.6 极化、超电势 /304

7.7 电催化反应动力学 /307

IV 应用电化学 /309

7.8 电解池、电极反应的竞争 /309

* 7.9 金属的电解提取、精炼与熔盐电解 /314

* 7.10 化学电源 /316

* 7.11 金属的电化学腐蚀与防腐 /319

* 7.12 金属表面精饰及其动力学 /322

* 7.13 电化学传感器 /323

习 题 /324

计算题答案 /327

附 录 /328

附录 I 基本物理常量 /328

附录 II 中华人民共和国法定计量单位 /328

附录 III 物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵和摩尔热容 /330

附录 IV 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(25℃) /333

附录 V 某些反应的标准摩尔吉布斯函数变化与温度的关系 /334

附录 VI Fe(I)中某些共存元素的活度相互作用因子 e_B^j /337

参考书目 /338

编后说明 /339

物理化学概论

0.1 物理化学课程的基本内容

物理化学是化学科学中的一个分支。物理化学研究物质系统发生压力(p)、体积(V)、温度(T)变化,相变化和化学变化过程的平衡规律和速率规律以及与这些变化规律有密切联系的物质的结构及性质(宏观性质、微观性质、界面性质等)。物理化学就内容范畴来说可以概括为以下5个主要方面:

0.1.1 化学热力学

化学热力学研究的对象是由大量粒子(原子、分子或离子)组成的宏观物质系统。它主要以热力学第一、第二定律为理论基础,引出或定义了系统的热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、亥姆霍茨函数(A)、吉布斯函数(G),再加上可由实验直接测定的系统的压力(p)、体积(V)、温度(T)等热力学参量共8个最基本的热力学函数。应用演绎法,经过逻辑推理,导出一系列热力学公式及结论(作为热力学基础)。将这些公式或结论应用于物质系统的 p 、 V 、 T 变化,相变化(物质的聚集态变化),化学变化等过程,解决这些变化过程的能量效应(功与热)和变化过程的方向与限度等问题,亦即研究解决有关物质系统的热力学平衡的规律,构成化学热力学。

人类有史以来,就有了“冷”与“热”的直觉,但对“热”的本质的认识始于19世纪中叶,在对热与功相互转换的研究中,才对热有了正确的认识,其中迈耶(Mayer J R)和焦耳(Joule J P)的实验工作(1840~1848年)为此作出了贡献,从而为认识能量守恒定律,即热力学第一定律的实质奠定了实验基础。此外,19世纪初叶蒸气机已在工业中得到广泛应用,1824年法国青年工程师卡诺(Carnot S)设计一部理想热机,研究了热机效率,即热转化为功的效率问题,为热力学第二定律的建立奠定了实验基础。此后(1850~1851年)克劳休斯(Clausius R J E)和开尔文(Kelvin L)分别对热力学第二定律作出了经典表述;1876年吉布斯(Gibbs J W)推导出相律,奠定了多相和多组分系统的热力学理论基础;1884年范特荷夫(van't Hoff J H)创立了稀溶液理论并在化学平衡原理方面作出贡献;1906年能斯特(Nernst W)发现了热定理,进而建立了热力学第三定律。至此已形成了系统的热力学理论。到20世纪化学热力学已发展得十分成熟,并在生产中得到了广泛应用。如有关化工、冶金(火法冶金或湿法冶金)、金属材料热加工等生产无不涉及化学热力学的理论。20世纪60年代以来,计算机技术的发展为热力学数据库的建立以及复杂的热力学计算提供了极为

有利的工具,并为热力学更为广泛地应用创造了条件。20 世纪中叶开始,热力学迅速从平衡态向非平衡态发展,逐步形成了非平衡态热力学理论。

0.1.2 量子力学

量子力学研究的对象是由个别电子和原子核组成的微观系统。研究这种微观系统的运动状态(包括在指定空间的不同区域内粒子出现的概率以及它的运动能级)。实践证明,对微观粒子的运动状态的描述不能用经典力学(牛顿力学),经典力学的理论对这种系统是无能为力的。这是由微观粒子的运动特征决定的。微观粒子运动的三个主要特征是能量量子化、波粒二象性和不确定关系。这些事实决定电子等微观粒子的运动不服从经典力学规律,它所遵从的力学规律构成了量子力学。

玻恩(Born M)于 1925 年,薛定谔(Schrödinger E)于 1926 年先后发现了量子力学规律,为量子力学的建立与发展奠定了基础。在量子力学中,用数学复函数 Ψ 描述一个微观系统的运动状态, Ψ 叫含时波函数,它是坐标和时间的函数,满足含时薛定谔方程。解薛定谔方程,可以得到波函数 Ψ 的具体形式及微观粒子运动的允许能级。Born 假定 $|\Psi|^2$ 表示 t 时刻粒子在空间位置(用三维坐标 x, y, z 表示)附近的微体积元 $d\tau = dx dy dz$ 内的概率密度。

将量子力学原理应用于化学,探求原子结构、分子结构,从而揭示化学键的本质,明了光谱原理,了解物质的性质与其结构的内在关系则构成了结构化学研究的内容。现代物理化学已从宏观向微观迅速发展。

0.1.3 统计热力学

统计热力学就其研究的对象来说与热力学是一样的,也是研究由大量微观粒子(原子、分子、离子等)组成的宏观系统。统计热力学认为,宏观系统的性质必取决于它的微观组成、粒子的微观结构和微观运动状态。宏观系统的性质所反映的必定是大量微观粒子的集体行为,因而可以用统计学原理,利用粒子的微观量求大量粒子行为的统计平均值,进而推求系统的宏观性质。

统计热力学所研究的内容可分为平衡态统计热力学和非平衡态统计热力学。前者研究讨论系统的平衡规律,理论发展比较完善,应用亦较为广泛,后者研究的是输运过程,发展尚不够完善。

早期,统计热力学所用的是经典统计方法。1925 年起发展起量子力学,随之建立起量子统计方法,考虑到是否受保里(Pauli)原理限制,量子统计又分为不受保里原理限制的玻色-爱因斯坦(Bose-Einstein)统计和受保里原理限制的费米-狄拉克(Fermi-Dirac)统计。虽然它们各自的出发点不同,但彼此仍可以沟通。

0.1.4 化学动力学

化学动力学主要研究各种因素,包括浓度、温度、催化剂、溶剂、光、电、微波等对化学反应速率影响的规律及反应机理。

如前所述,化学热力学研究物质变化过程的能量效应及过程的方向与限度,它不研究完成该过程所需要的时间及实现这一过程的具体步骤,即不研究有关速率的规律;而解决后一

问题的科学,则称为化学动力学。可以概括为:化学热力学是解决物质变化过程的可能性的科学,而化学动力学则是解决如何把这种可能性变为现实性的科学。

化学动力学的研究始于19世纪后半叶。19世纪60年代,古德堡(Guldberg C M)和瓦格(Waage P)首先提出浓度对反应速率影响的规律,即质量作用定律;1889年阿仑尼乌斯(Arrhenius S)提出活化分子和活化能的概念及著名的温度对反应速率影响规律的阿仑尼乌斯方程,从而构成了宏观反应动力学的内容。这期间,化学动力学规律的研究主要依靠实验。20世纪初,化学动力学的研究开始深入到微观领域,1916~1918年,路易斯(Lewis W C M)提出了关于元反应的速率理论——简单碰撞理论;1930~1935年,在量子力学建立之后,艾琳(Eyring H)、鲍兰义(Polanyi M)等提出了元反应的活化络合物理论,试图利用反应物分子的微观性质,从理论上直接计算反应速率。20世纪60年代,计算机技术的发展以及分子束实验技术的开发,把反应速率理论的研究推向分子水平,发展成为微观反应动力学(或叫分子反应动态学)。20世纪90年代,快速反应的测定有了巨大的突破,飞秒(10^{-15} s)化学取得了实际成果。但总的来说,化学动力学理论的发展与解决实际问题的需要仍有较大的差距,远不如热力学理论那样成熟,有待进一步发展。

0.1.5 界面性质

在通常条件下,物质以气、液、固等聚集状态存在,当一种以上聚集态共存时,则在不同聚集态(相)间形成界面层,它是两相之间的厚度约为几个分子大小的一薄层。由于界面层上不对称力场的存在,产生了与本体相不同的许多新的性质——界面性质。若将物质分散成细小微粒,构成高度分散的物质系统,则会产生许多界面现象。如金属材料热加工中的淬火等都直接涉及界面性质的改变。

以上概括地介绍了物理化学的基本内容,目的是为初学者在学习物理化学课程之前,提供一个物理化学内容的总体框架,这对于进一步深入学习各个部分的具体内容是有指导意义的,便于抓住基本,掌握重点。

本书是为冶金、金属材料工程专业而编写的物理化学教材,只包括:化学热力学基础、相平衡、化学平衡、化学动力学基础、界面层的平衡与速率、电解质溶液、电化学反应的平衡与速率等7章。其中教学重点是化学热力学基础和化学动力学基础。在教学过程中不必追求物理化学整体内容的完整性,而应以对所学专业“够用”为度。

0.2 物理化学的研究方法

物理化学是一门自然科学,一般的科学研究方法对物理化学都是完全适用的。如事物都是一分为二的,矛盾的对立与统一这一辩证唯物主义的方法;实践,认识,再实践这一认识论的方法;以数学及逻辑学为工具,通过推理,由特殊到一般的归纳及由一般到特殊的演绎的逻辑推理方法;对复杂事物进行简化,建立抽象的理想化模型,上升为理论后,再回到实践中检验这种科学模型的方法等,在物理化学的研究中被普遍应用。

此外,由于学科本身的特殊性,物理化学还有自己的具有学科特征的理论研究方法,这就是热力学方法、量子力学方法、统计热力学方法。可把它们归纳如下:

0.2.1 宏观方法

热力学方法属于宏观方法。热力学以大量粒子组成的宏观系统作为研究对象,以经验概括出的热力学第一、第二定律为理论基础,引出或定义了热力学能、焓、熵、亥姆霍茨函数、吉布斯函数,再加上 p 、 V 、 T 这些可由实验直接测定的宏观量作为系统的宏观性质,利用这些宏观性质,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。这一方法的特点是不涉及物质系统内部粒子的微观结构,只涉及物质系统变化前后状态的宏观性质。实践证明,这种宏观的热力学方法是十分可靠的,至今尚未发现实践中与热力学理论所得结论不一致的情况。

0.2.2 微观方法

量子力学方法属于微观方法。量子力学以个别电子、原子核组成的微观系统作为研究对象,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。

0.2.3 从微观到宏观的方法

统计热力学方法属于从微观到宏观的方法。统计热力学方法是在量子力学方法与热力学方法,即微观方法与宏观方法之间架起的一座桥梁,把二者有效地联系在一起。

统计热力学研究的对象与热力学研究的对象一样,都是由大量粒子组成的宏观系统。平衡统计热力学也是研究宏观系统的平衡性质,但它与热力学的研究方法不同,热力学是从宏观系统的一些可由实验直接测定的宏观性质 p 、 V 、 T 等出发,得到另一些宏观性质(热力学能、焓、熵、亥姆霍茨函数、吉布斯函数等),所以是从宏观到宏观的方法;而统计热力学则从组成系统的微观粒子的性质(如质量、大小、振动频率、转动惯量等)出发,通过求统计概率的方法,定义出粒子配分函数,并把它作为一个桥梁,与系统的宏观热力学性质联系起来。所以统计热力学方法是从微观到宏观的方法,它补充了热力学方法的不足,填平了从微观到宏观之间难以逾越的鸿沟。

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,用宏观方法构成宏观动力学,用微观方法则构成微观动力学。

学习物理化学时,不但要学好物理化学的基本内容,掌握必要的物理化学基本知识和基本理论,而且还要注意方法的学习,并积极去实践。可以说

知识+方法+实践=创新能力+实践能力

无知便无能,但有知不一定有能,只有把知识与方法相结合并积极去实践,才会培养创新能力和实践能力。

教师在讲授物理化学时应当把一般科学方法及物理化学特殊方法的讲授放在重要位置。中国有句俗语,即

授人以鱼,不如授人以渔。

给人一条鱼只能美餐一次,但教给人捕鱼的方法却可使人受用终生。

0.3 物理化学的量与单位

0.3.1 量、物理量

物理化学中要研究各种量之间的关系(如气体的压力、体积、温度的关系),要掌握各种量的测量和计算,因此要正确理解量的定义和各种量的量纲和单位。

物质世界存在的状态和运动形式是多种多样的,既有大小的增减,也有性质、属性的变化。量就是反映这种运动和变化规律的一个最重要的基本概念。一些国际组织,如国际标准化组织(ISO)、国际法制计量组织(OIML)等联合制定的《国际通用计量学基本名词》一书中,把量(quantity)定义为:“现象、物体或物质的可以定性区别和定量确定的一种属性。”由此定义可知,一方面,量反映了属性的大小、轻重、长短或多少等概念;另一方面,量又反映了现象、物体和物质在性质上的区别。

量是物理量的简称,凡是可以定量描述的物理现象都是物理量。物理化学中涉及许多物理量。

0.3.2 量的量制与量纲

在科学技术领域中,约定选取的基本量和相应导出量的特定组合叫量制。量制中基本量的幂的乘积,表示该量制中某量的表达式,称为量纲(dimension)。量纲只表示量的属性,而不指它的大小。量纲只用于定性地描述物理量,特别是定性地给出导出量与基本量之间的关系。

常用符号表示量纲,如对量 Q 的量纲用符号写成 $\dim Q$,所有的量纲因素,都规定用正体大写字母表示。SI 的 7 个基本量:长度、质量、时间、电流、热力学温度、物质的量、发光强度的量纲分别用正体符号 L, M, T, I, Θ, N 和 J 表示。在 SI 中,量 Q 的量纲一般表示为

$$\dim Q = L^a M^b T^c I^d \Theta^e N^f J^g \quad (0-1)$$

如物理化学中体积 V 的量纲 $\dim V = L^3$, 密度(体积质量) ρ 的量纲 $\dim \rho = M \cdot L^{-3}$, 熵 S 的量纲为 $\dim S = L^2 M T^{-2} \Theta^{-1}$ 。

0.3.3 量的单位与数值

从量的定义可以看出,量有两个特征:一是可定性区别,二是可定量确定。定性区别是指量在物理属性上的差别,按物理属性可把量分为几何量、力学量、电学量、热学量等不同类的量;定量确定是指确定具体的量的大小,要定量确定,就要在同一类量中,选出某一特定的量作为一个称之为单位(unit)的参考量,则这一类中的任何其他量,都可用一个数与这个单位的乘积表示,而这个数就称为该量的数值。数值乘单位就称为某一量的量值。

量可以是标量,也可以是矢量。对量的定量表示,既可使用符号(量的符号),也可以使

用数值与单位之积,一般可表示为

$$Q = \{Q\} \cdot [Q] \quad (0-2)$$

式中, Q 为某一物理量的符号; $[Q]$ 为物理量 Q 的某一单位的符号; 而 $\{Q\}$ 则是以单位 $[Q]$ 表示量 Q 的数值。如体积 $V = 10 \text{ m}^3$, 即 $\{V\} = 10$, $[V] = \text{m}^3$; $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即 $\{R\} = 8.3145$, $[R] = \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

注意 不要把量的单位与量纲相混淆。量的单位用来确定量的大小, 而量纲只表示量的属性而不指它的大小, 二者不能混淆。例如, 气体普适常量 R 的单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 R 的量纲即 $\dim R = \text{L}^2 \text{M} \text{T}^{-2} \Theta^{-1} \text{N}^{-1}$ 。现在把物理化学中涉及主要物理量的量纲和单位列于表 0-1 中。

表 0-1 物理化学中主要物理量的量纲和单位

物理量	符号	量纲	单位
质量	m	M	kg(千克或公斤)
物质的量	n	N	mol(摩尔)
热力学温度	T	Θ	K(开尔文)
体积	V	L^3	$\text{m}^3(\text{米}^3)$
压力(或压强)	p	$\text{ML}^{-1} \text{T}^{-2}$	Pa(帕, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$)
热量	Q	$\text{L}^2 \text{M} \text{T}^{-2}$	J(焦耳)
功	W	$\text{L}^2 \text{M} \text{T}^{-2}$	J
化学反应计量数	ν_B	1	1(单位为 1, 省略不写)
反应进度	ξ	N	mol
热力学能	U	$\text{L}^2 \text{M} \text{T}^{-2}$	J
摩尔热力学能	U_m	$\text{L}^2 \text{M} \text{T}^{-2} \text{N}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (焦耳·摩尔 ⁻¹)
熵	S	$\text{L}^2 \text{M} \text{T}^{-2} \Theta^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ (焦耳·开尔文 ⁻¹)
摩尔熵	S_m	$\text{L}^2 \text{M} \text{T}^{-2} \Theta^{-1} \text{N}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (焦耳·开尔文 ⁻¹ ·摩尔 ⁻¹)
摩尔分数	x_B	1	1(单位为 1, 省略不写)
物质的量浓度	c_B	NL^{-3}	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (摩尔·米 ⁻³)
溶质 B 的质量摩尔浓度	b_B	NM^{-1}	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (摩尔·千克 ⁻¹)
标准平衡常数	$K^\ominus$	1	1(单位为 1, 省略不写)
时间	t	T	s(秒)
反应速率	v	$\text{NL}^{-3} \Theta^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (摩尔·米 ⁻³ ·秒 ⁻¹)
反应速率系数	k	$\text{N}^{1-n} \text{L}^{-(3-3n)} \text{T}^{-1}$	$\text{mol}^{1-n} \cdot \text{m}^{-(3-3n)} \text{s}^{-1} \text{①}$
活化能	E_a	$\text{L}^2 \text{M} \text{T}^{-2} \text{N}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
界面张力	σ	MLT^{-2}	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ (牛·米 ⁻¹)
电流强度	I	I	A(安培)
电阻	R	$\text{L}^2 \text{M} \text{I}^{-2} \text{T}^{-3}$	Ω (欧姆)
电导	G	$\text{I}^2 \text{T}^3 \text{L}^{-2} \text{M}^{-1}$	S(西门子, $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$)
电量	Q	IT	C(库仑, $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$)
电导率	κ	$\text{I}^2 \text{T}^3 \text{M}^{-1} \text{L}^{-3}$	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ (西门子·米 ⁻¹)
电极电势	E	$\text{L}^2 \text{M} \text{I}^{-1} \text{T}^{-3}$	V(伏特)
摩尔电导率	Λ_m	$\text{I}^2 \text{T}^3 \text{M}^{-1} \text{L}^{-3} \text{N}^{-1}$	$\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (西门子·米 ² ·摩尔 ⁻¹)
黏度	η	$\text{ML}^{-1} \text{T}^{-1}$	Pa·s(帕·秒)或 $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ (牛·秒·米 ⁻²) 或 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (千克·米 ⁻¹ ·秒 ⁻¹)

① 式中 n 为反应的总级数。

注意 在定义物理量时不要指定或暗含单位。例如, 物质的摩尔体积, 不能定义为 1 mol 物质的体积, 而应定义为单位物质的量的体积。

0.3.4 法定计量单位

1984年,国务院颁布了《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》,规定我国的计量单位一律采用中华人民共和国法定计量单位;国家技术监督局于1982、1986及1993年先后颁布《中华人民共和国国家标准》GB 3100~3102—82、86及93《量和单位》。国际单位制(Le Système International d'unités, 简称SI)是在第11届国际计量大会(1960年)上通过的。国际单位制单位(SI单位)是我国法定计量单位的基础,凡属国际单位制的单位都是我国法定计量单位的组成部分。我国法定计量单位(在本书正文中一律简称为“单位”)包括:

- (i) SI基本单位(附录Ⅱ表1);
- (ii) 包括SI辅助单位在内的具有专门名称的SI导出单位(附录Ⅱ表2);
- (iii) 由于人类健康安全防护上的需要而确定的具有专门名称的SI导出单位;
- (iv) SI词头;
- (v) 可与国际单位制并用的我国法定计量单位(附录Ⅱ表5)。

以前常用的某些单位,如 Å, dyn, atm, erg, cal 等为非法定计量单位,从1991年1月1日起已废除。

0.3.5 量纲一的量的SI单位

由式(0-1),对于导出量的量纲指数为零的量 GB 3101—86 称为无量纲量,GB 3101—93 改称为量纲一的量。例如物理化学中的化学计量数、相对分子质量、标准平衡常数、活度因子等都是量纲一的量。因此,再说某量是“无量纲的量”或“有量纲的量”都是不正确的。

对于量纲一的量,第一,它们属于物理量,具有一切物理量所具有的特性;第二,它们是可测量的;第三,可以给出特定的参考量作为其单位;第四,同类量间可以进行加减运算。

按国家标准规定,任何量纲一的量的SI单位名称都是汉字“一”,符号是阿拉伯数字“1”。说“某量有单位”,或说“某量无单位”都是错误的。

0.3.6 量方程式、数值方程式和单位方程式

在《量和单位》国家标准中包括三种形式的方程式:量方程式、数值方程式和单位方程式。

1. 量方程式

量方程式表示物理量之间的关系。量与所用单位无关,因此量方程式也与所用单位无关,即无论选用何种单位来表示其中的量都不影响量之间的关系。如摩尔电导率 Λ_m 与电导率 κ 、物质的量浓度 c_B 之间的关系为

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c_B}$$

若 κ 及 c_B 的单位都选用SI单位的基本单位,即 $S \cdot m^{-1}$ 和 $mol \cdot m^{-3}$,则得到的 Λ_m 的单位也必定是SI单位的基本单位所表示的导出单位,即 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 。若 κ 及 c_B 的单位选用 $S \cdot cm^{-1}$ 和 $mol \cdot cm^{-3}$,则 Λ_m 的单位为 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ 。因为 $1 m = 100 cm$,所以 $1 S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} = 10^4 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ 。所以没有必要指明量方程式中的物理量的单位。因此,以往