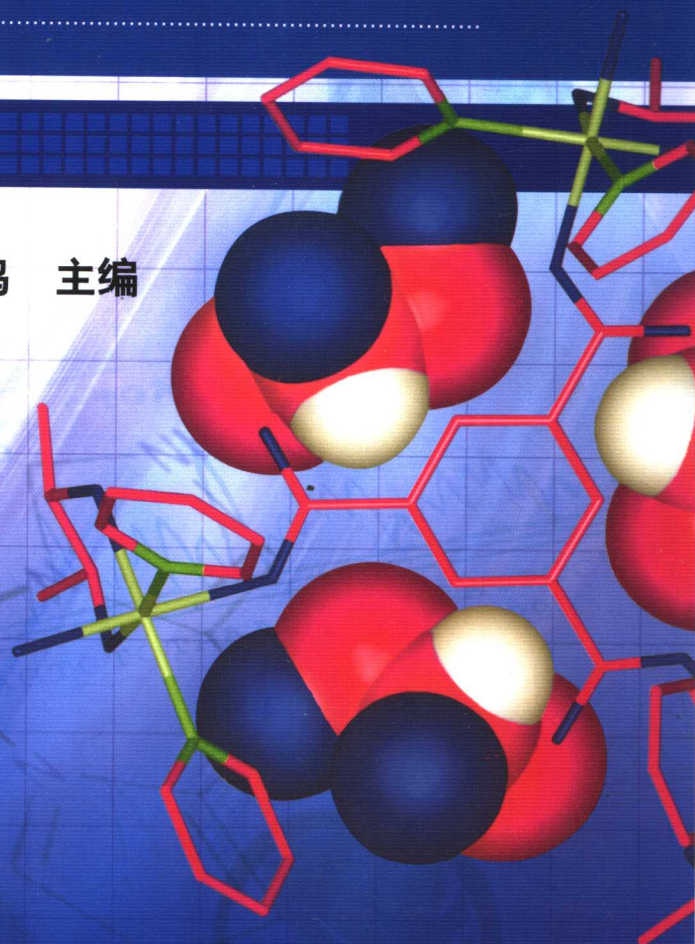


高 等 学 校 教 材

物理化学

WULI HUAXUE

鲁新宇 刘建兰 冯 鸣 主编



化学工业出版社

高等学校教材

物 理 化 学

鲁新宇 刘建兰 冯 鸣 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学/鲁新宇, 刘建兰, 冯鸣主编. —北京: 化学工业出版社, 2008. 1

高等学校教材

ISBN 978-7-122-01689-8

I. 物… II. ①鲁…②刘…③冯… 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 194412 号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 李姿娇

责任校对: 宋 夏

装帧设计: 史利平

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: 北京市彩桥印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 22 字数 546 千字 2008 年 2 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: 35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

物理化学是化学、应化、化工、生物、制药、材料、环境、轻化工程等专业的一门重要基础理论课。该课程是一门理论性、概念性、系统性和逻辑性都很强的学科，其特点是概念多且很抽象，公式多且适用范围严格，理论深且逻辑性强，是学生学习过程中普遍感到困难的一门课程。针对本课程和学生的学习特点，编者在长期从事物理化学教学工作的基础上，以教育部工科物理化学课程指导委员会制定的物理化学课程教学基本要求为准则，编写了这本教材。

本教材的主要内容有：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、相平衡、电化学、统计热力学、化学动力学、表面现象及胶体化学。本书着重阐明物理化学中的基本概念、基本理论和基本公式，为了巩固和检验学生所学知识，各章都安排了针对性较强的例题和习题。并在著名的公式和定理后面，介绍了一些科学家的生平。书中全部采用国际单位制。

参加本书编写工作的人员有：刘建兰（绪论，第1、9章），鲁新宇（第2、3章），冯鸣（第4、6章），郭会明（第7章），韩毓旺（第11章），梅来宝（第5章），李冀蜀（第8章），袁连山（第10章）。全书由鲁新宇负责统稿。

在本书的编写过程中，参考了国内外的一些优秀教材，在此谨向各位作者表示衷心的感谢！我国老一辈已故化学家傅鹰教授说过：“编写课本即非创作，自不得不借助于前人，编者只在安排取舍之间略抒己见而已。若此书偶有可取，主要归功于上列诸家；若有错误，点金成铁之咎责在编者。”

由于编者的水平有限、学识浅陋，书中如有疏漏之处，敬请同行及广大读者批评指正。

编 者

2007年9月于南京工业大学

目 录

0 绪论	1	2.4.2 热力学能.....	31
0.1 化学发展简史.....	1	2.5 恒容热、恒压热及焓.....	32
0.2 物理化学的建立与发展.....	1	2.5.1 恒容热与热力学能.....	32
0.3 物理化学的研究内容.....	2	2.5.2 恒压热与焓.....	32
0.4 物理化学课程的学习方法.....	3	2.6 热容.....	33
0.5 物理量及其运算.....	4	2.6.1 热容的定义.....	33
第1章 气体的 pVT 关系	6	2.6.2 恒容热容与恒压热容.....	33
1.1 理想气体状态方程.....	6	2.6.3 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 的关系.....	34
1.1.1 低压下气体 pVT 变化的经验定律.....	6	2.6.4 理想气体的热容.....	35
1.1.2 理想气体状态方程及理想气体.....	7	2.6.5 $C_{p,m}$ 与温度的关系.....	35
1.2 理想气体混合物.....	9	2.7 热力学第一定律对理想气体的应用.....	35
1.2.1 理想气体状态方程对理想气体混合物的应用.....	9	2.7.1 焦耳实验.....	35
1.2.2 道尔顿分压定律.....	10	2.7.2 热力学第一定律对理想气体 pVT 变化过程的应用.....	37
1.2.3 阿马伽定律.....	11	2.8 热力学第一定律对相变过程的应用.....	43
1.3 真实气体状态方程.....	11	2.8.1 相变焓.....	43
1.3.1 真实气体对理想气体的偏差.....	11	2.8.2 相变过程中 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 的计算.....	43
1.3.2 范德华方程.....	12	2.9 热力学第一定律对实际气体的应用——节流膨胀.....	44
1.3.3 维里方程.....	13	2.9.1 焦耳-汤姆逊效应.....	44
1.3.4 其他重要方程.....	14	2.9.2 节流膨胀的热力学特征.....	45
1.3.5 普遍化的真实气体状态方程与压缩因子.....	14	2.9.3 焦耳-汤姆逊系数正负号的热力学分析.....	46
1.4 气体的液化及临界参数.....	15	2.9.4 真实气体的 ΔH 和 ΔU	47
1.4.1 液体的饱和蒸气压.....	15	2.10 热力学第一定律对化学反应的应用——热化学.....	48
1.4.2 真实气体的等温线与液化.....	16	2.10.1 化学反应的计量方程与反应进度.....	49
1.4.3 临界参数.....	17	2.10.2 热化学方程式.....	50
1.5 压缩因子图.....	18	2.10.3 盖斯定律.....	50
1.5.1 对应状态原理.....	18	2.10.4 标准摩尔生成焓.....	51
1.5.2 普遍化压缩因子图.....	18	2.10.5 标准摩尔燃烧焓.....	52
习题.....	19	2.10.6 恒压热效应与恒容热效应之间的关系.....	54
第2章 热力学第一定律	23	2.10.7 溶解焓与稀释焓.....	55
2.1 热力学第零定律.....	23		
2.2 基本概念及术语.....	24		
2.3 可逆过程与体积功.....	27		
2.4 热力学第一定律.....	30		
2.4.1 热力学第一定律.....	30		

2.11 反应焓与温度的关系	56	4.2.1 偏摩尔量的定义	92
2.11.1 基尔霍夫定律	56	4.2.2 偏摩尔量的加和公式	93
2.11.2 绝热反应最高反应温度的计算	59	4.2.3 吉布斯-杜亥姆方程	94
习题	60	4.2.4 偏摩尔量之间的函数关系	94
第3章 热力学第二定律	64	4.3 化学势	94
3.1 自发变化	64	4.3.1 化学势的定义	94
3.1.1 自发变化的特征	64	4.3.2 化学势判据	95
3.1.2 热力学第二定律的经典表述	65	4.3.3 化学势与温度、压力的关系	96
3.2 卡诺循环和卡诺定理	66	4.4 气体的化学势	96
3.2.1 卡诺循环	66	4.4.1 纯理想气体的化学势	96
3.2.2 卡诺定理	68	4.4.2 理想气体混合物中组分 B 的化学势	97
3.3 热力学第二定律	69	4.4.3 纯实际气体的化学势	97
3.3.1 熵函数的导出	69	4.4.4 实际气体混合物中任一组分 B 的化学势	98
3.3.2 克劳修斯不等式与熵判据	71	4.5 稀溶液的两条经验定律	98
3.3.3 熵的物理意义	72	4.5.1 拉乌尔定律	98
3.4 熵变的计算	73	4.5.2 亨利定律	99
3.4.1 系统单纯 pVT 变化过程的熵变	73	4.6 理想液态混合物	100
3.4.2 相变化过程的熵变	75	4.6.1 理想液态混合物的定义	100
3.4.3 环境的熵变和隔离系统的总熵变	75	4.6.2 理想液态混合物中任一组分的化学势	100
3.5 热力学第三定律	76	4.6.3 理想液态混合物的混合性质	100
3.5.1 能斯特热定理	76	4.7 理想稀溶液	101
3.5.2 热力学第三定律	77	4.7.1 理想稀溶液中溶剂 A 的化学势	101
3.5.3 规定熵与标准熵	77	4.7.2 理想稀溶液中溶质 B 的化学势	102
3.5.4 化学反应的标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$	79	4.7.3 分配定律	102
3.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	79	4.8 稀溶液的依数性	103
3.6.1 亥姆霍兹函数	79	4.8.1 溶剂蒸气压下降	103
3.6.2 吉布斯函数	81	4.8.2 凝固点下降	103
3.6.3 ΔA 和 ΔG 的计算	82	4.8.3 沸点上升	105
3.6.4 外压对蒸气压的影响	84	4.8.4 渗透压	105
3.7 热力学基本方程和麦克斯韦关系式	85	4.9 逸度与活度	106
3.7.1 热力学基本方程	85	4.9.1 逸度与逸度因子	106
3.7.2 对应系数关系式	86	4.9.2 活度与活度因子	107
3.7.3 麦克斯韦关系式及其应用	86	习题	107
3.7.4 温度对吉布斯函数的影响——吉布斯-亥姆霍兹方程	88	第5章 化学平衡	110
习题	88	5.1 化学反应的方向和限度	110
第4章 多组分系统热力学	91	5.1.1 化学反应的吉布斯函数和亲和势	110
4.1 溶液组成的表示法	91	5.1.2 化学反应过程中吉布斯函数的变化及反应平衡条件	111
4.2 偏摩尔量	92		

5.1.3	化学反应等温方程	112	6.4.2	温度-组成图	136
5.2	化学反应的平衡常数	113	6.5	二组分液态部分互溶系统的相图	137
5.2.1	理想气体反应的标准平衡常数	113	6.5.1	部分互溶液体的溶解度	137
5.2.2	理想气体反应的平衡常数的其他表达式	114	6.5.2	部分互溶系统气-液平衡的温度-组成图	138
5.2.3	实际气体反应的化学平衡常数	114	6.6	二组分液态完全不互溶系统的气-液平衡相图	138
5.2.4	化学反应标准平衡常数与计量方程的关系	115	6.7	二组分固态不互溶凝聚系统的相图	139
5.2.5	平衡转化率及平衡组成的计算	115	6.7.1	热分析法	139
5.3	多相反应的化学平衡	116	6.7.2	溶解度法	140
5.4	化学反应标准平衡常数的热力学计算方法	118	6.8	生成化合物的二组分固态不互溶凝聚系统的相图	141
5.4.1	标准生成吉布斯函数法	118	6.8.1	生成稳定化合物的系统	141
5.4.2	利用反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$	119	6.8.2	生成不稳定化合物的系统	141
5.4.3	组合法	119	6.9	二组分固态完全互溶系统的相图	142
5.5	溶液中反应的平衡常数	120	6.10	二组分固态部分互溶系统的相图	143
5.6	各种因素对化学反应平衡的影响	120	6.10.1	具有低共熔点的固态部分互溶系统	143
5.6.1	温度对平衡的影响	120	6.10.2	具有转变温度的固态部分互溶系统	144
5.6.2	压力对平衡的影响	122	习题	144	
5.6.3	惰性气体对平衡的影响	122	第7章 电化学	148	
5.6.4	原料配比对平衡的影响	123	7.1	电解质溶液的导电机理及法拉第定律	148
5.7	同时反应平衡组成的计算	123	7.1.1	电解质溶液的导电机理	148
5.7.1	同时反应的化学平衡	123	7.1.2	法拉第定律	149
5.7.2	耦合反应的化学平衡	124	7.2	离子的电迁移和迁移数	150
习题	124	7.2.1	离子的电迁移现象和迁移数	150	
第6章 相平衡	127	7.2.2	离子迁移数的测定	152	
6.1	相律	127	7.3	电导、电导率和摩尔电导率	153
6.1.1	基本概念	127	7.3.1	电导与电导率	153
6.1.2	相律	128	7.3.2	电导的测定	154
6.2	单组分系统相平衡	129	7.3.3	摩尔电导率及其与浓度的关系	155
6.2.1	单组分系统的两相平衡	129	7.3.4	离子独立运动定律和离子的极限摩尔电导率	156
6.2.2	水的相图	131	7.4	电导测定的应用	158
6.3	二组分理想液态混合物的气-液平衡相图	132	7.4.1	计算弱电解质的解离度和解离常数	158
6.3.1	压力-组成图	132	7.4.2	计算难溶盐的溶解度	158
6.3.2	杠杆规则	133	7.4.3	电导滴定	159
6.3.3	温度-组成图	134	7.5	强电解质的活度及活度因子	160
6.4	二组分真实液态混合物的气-液平衡系统	134	7.5.1	离子平均活度和平均活度因子	160
6.4.1	压力-组成图	134			

7.5.2 强电解质溶液的离子互吸理论	161	8.2.1 分布与微态的概念	186
7.6 可逆电池与韦斯顿标准电池	163	8.2.2 定域子系统 Ω 的计算	187
7.6.1 原电池及其表示	163	8.2.3 离域子系统 Ω 的计算	188
7.6.2 可逆电池的条件	164	8.2.4 系统的总微态数	188
7.6.3 韦斯顿标准电池	165	8.3 最可几分布与平衡分布	189
7.7 原电池热力学	165	8.3.1 统计平均值	189
7.7.1 由可逆电池电动势 E 计算电池 反应的摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$	165	8.3.2 等几率假设	189
7.7.2 由电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 计算电池反应的摩尔反应熵变 $\Delta_r S_m$	166	8.3.3 最可几分布	189
7.7.3 电池反应的摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m$ 的计算	166	8.3.4 最可几分布与平衡分布	189
7.7.4 原电池可逆放电过程的热效应 $Q_{R,m}$	166	8.4 热力学几率和熵	191
7.7.5 原电池的基本方程——能斯特 方程	166	8.5 玻尔兹曼分布定律	192
7.8 电极电势和电池的电动势	167	8.6 用配分函数表示热力学函数	194
7.8.1 标准氢电极	168	8.7 配分函数的分离	196
7.8.2 电极电势的定义及计算	168	8.7.1 配分函数的析因子性质	196
7.8.3 液体接界电势及其消除	170	8.7.2 理想气体的热力学性质与配分 函数的关系	196
7.9 可逆电极的种类	172	8.8 粒子配分函数的计算	198
7.9.1 第一类电极	172	8.8.1 平动配分函数	198
7.9.2 第二类电极	172	8.8.2 转动配分函数	200
7.9.3 氧化还原电极	173	8.8.3 振动配分函数	202
7.10 电动势的测定及应用	173	8.8.4 电子运动和核运动的配分函数	204
7.10.1 电池电动势的测定	173	8.9 变更能量零点对热力学函数的影响	205
7.10.2 计算电池反应的标准平衡常数 $K_a^\ominus$ 和难溶盐的溶度积 K_{sp}	174	8.10 从配分函数计算理想气体反应的标准 平衡常数	206
7.10.3 测定溶液的 pH 值	175	8.11 原子晶体的热容	208
7.10.4 原电池的设计	175	习题	212
7.11 极化作用与超电势	176	第 9 章 化学动力学	214
7.11.1 分解电压	176	9.1 化学反应的反应速率及其测定	214
7.11.2 极化作用	178	9.1.1 反应速率的表示法	214
7.12 电解时的电极反应	180	9.1.2 反应速率的测定	215
习题	181	9.2 化学反应的速率方程	216
第 8 章 统计热力学初步	184	9.2.1 反应历程	216
8.1 统计系统的分类	186	9.2.2 基元反应和反应分子数	216
8.1.1 离域子系统和定域子系统	186	9.2.3 基元反应的速率方程——质量 作用定律	217
8.1.2 独立子系统和相依子系统	186	9.2.4 速率方程的一般形式与反应级数	217
8.2 分布与微态	186	9.2.5 用气体分压表示的速率方程	218
		9.3 具有简单级数的化学反应	218
		9.3.1 零级反应	218
		9.3.2 一级反应	219
		9.3.3 二级反应	220

9.3.4	n 级反应	222
9.3.5	本节小结	223
9.4	速率方程的确定	223
9.4.1	积分法	223
9.4.2	微分法	224
9.4.3	半衰期法	226
9.5	温度对反应速率的影响	227
9.5.1	阿伦尼乌斯公式	227
9.5.2	活化能	229
9.5.3	表观活化能	230
9.5.4	可逆反应的活化能与反应热	231
9.6	几种典型的复合反应	231
9.6.1	对峙反应	231
9.6.2	平行反应	232
9.6.3	连串反应	233
9.7	复合反应速率的近似处理法	234
9.7.1	控制步骤法	234
9.7.2	平衡态近似法	235
9.7.3	稳态近似法	235
9.8	链反应	236
9.8.1	直链反应	236
9.8.2	支链反应	237
9.9	反应速率理论简介	239
9.9.1	碰撞理论	239
9.9.2	过渡状态理论	242
9.10	溶液中的反应	246
9.10.1	笼效应	246
9.10.2	溶剂对反应速率的影响	248
9.10.3	原盐效应	248
9.11	光化学反应	249
9.11.1	光化学反应和热化学反应的区别	249
9.11.2	光化学反应的初级过程和次级过程	250
9.11.3	光化学基本定律	251
9.11.4	量子效率	251
9.11.5	光化反应动力学	252
9.12	催化反应动力学	253
9.12.1	催化概述	253
9.12.2	均相酸碱催化反应	256
9.12.3	络合催化	257
9.12.4	多相催化反应	259
9.12.5	酶催化反应	262
	习题	264

第 10 章	表面现象	271
10.1	表面张力	272
10.1.1	液体的表面张力、比表面功和比表面吉布斯函数	272
10.1.2	界面的热力学方程	273
10.1.3	影响表面张力的因素	274
10.2	润湿现象与接触角	275
10.2.1	润湿的分类	275
10.2.2	接触角与杨氏方程	276
10.3	弯曲液面的附加压力和毛细现象	277
10.3.1	弯曲液面的附加压力	277
10.3.2	拉普拉斯方程	278
10.3.3	毛细现象	279
10.4	分散度对系统性质的影响	280
10.4.1	微小液滴的饱和蒸气压——开尔文公式	280
10.4.2	亚稳状态和新相的生成	281
10.5	固体表面吸附	283
10.5.1	物理吸附与化学吸附	283
10.5.2	吸附平衡与吸附量	284
10.5.3	吸附热与吸附等量线	284
10.6	等温吸附方程式	286
10.6.1	朗格缪尔单分子层吸附理论	286
10.6.2	弗罗因德利希吸附等温式	289
10.6.3	BET 多分子层吸附理论	289
10.7	溶液表面的吸附	290
10.7.1	溶液的表面张力	290
10.7.2	溶液的表面吸附和吉布斯吸附公式	291
	习题	294
第 11 章	胶体分散系统	296
11.1	分散系统和胶体系统简介	296
11.1.1	分散系统	296
11.1.2	胶体分散系统	297
11.2	溶胶	297
11.2.1	溶胶的基本性质	297
11.2.2	溶胶的稳定性	308
11.2.3	溶胶的制备	311
11.2.4	溶胶的破坏	312
11.3	高分子溶液	314
11.3.1	高分子化合物的分子量及其分布	315
11.3.2	高分子溶液的流变性质	316
11.3.3	高分子溶液的动力性质——渗透和超速离心沉降	319

11.3.4	高分子溶液的光学性质——激光 光散射	322
11.3.5	高分子溶液的电性质——电泳	323
11.3.6	高分子溶液的稳定性及聚沉—— 盐析作用和胶凝作用	325
11.4	粗分散系统简介	326
11.4.1	乳状液	326
11.4.2	气溶胶	329
11.4.3	泡沫	330
11.4.4	悬浮液	331
	习题	331
	附录	333
	附录一 基本常数	333
	附录二 某些物质的临界参数	333
	附录三 某些气体的范德华常数	334

附录四	某些气体的恒压摩尔热容与温度的 关系	334
附录五	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 及恒压摩尔热容	335
附录六	水溶液中某些溶质的标准摩尔生成 焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标 准摩尔熵	338
附录七	水溶液中某些离子的标准摩尔生成 焓、标准摩尔生成吉布斯函数、 标准摩尔熵及标准恒压摩尔热容	338
附录八	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	340
	参考文献	341

0 绪 论

0.1 化学发展简史

化学是研究物质的性质、组成、结构、变化和应用的科学，其发展大致可以分为如下几个历史时期。

(1) 第一个时期 (17 世纪中叶以前的古代及中古时期)

这一时期的主要特点是实用性、经验性和零散性。燃烧本质上是一种化学现象，火的使用是原始人类由野蛮进入文明的开始，同时也为实现一系列化学变化提供了条件，如金属冶炼、制瓷、造纸、染色、酿造、火药、医药化学等。但是，化学作为一门科学尚未诞生。

(2) 第二个时期 (17 世纪后半叶到 19 世纪末的近代化学时期)

这一时期是化学大发展阶段。在此期间，化学实现了从经验到理论的重大飞跃，并真正被确立为一门独立的科学。17 世纪中叶以后，数学、物理学、天文学等学科的显著进步，特别是正确的科学研究方法的提出，极大地推动了化学的发展。“波义耳把化学确立为科学”（恩格斯语），从 1661 年波义耳 (R. Boyle, 1627—1691) 提出科学元素说，到 1803 年道尔顿 (J. Dalton, 1766—1844) 提出原子论之前，是近代化学的孕育时期。19 世纪初之后，化学在理论上突飞猛进，进入化学高速发展时期，例如，1803 年道尔顿建立了原子论，1811 年阿伏加德罗 (A. Avogadro, 1776—1856) 提出了分子假说，1869 年门捷列夫 (D. Mendeleev, 1834—1907) 发现了元素周期律等；同时，借助于物理学的成就建立了物理化学理论。

(3) 第三个时期 (20 世纪以来的现代化学时期)

这一时期是现代化学阶段，是一个丰收期。X 射线、放射性和电子是 19 世纪末的三大发现，它打开了原子和原子核的大门，使化学家能够从微观角度和更深层次上来研究物质的性质和化学变化的根本原因。在 20 世纪 20 年代前后形成了传统的四大化学——无机化学、分析化学、有机化学和物理化学；随后，化学又衍生出许多分支，如高分子化学、材料化学、合成化学、仪器分析化学等。

0.2 物理化学的建立与发展

物理化学是化学学科的一个重要分支，它是从物质的物理现象与化学现象的联系出发探求化学变化基本规律的一门学科。“物理化学”这一术语最早出现在 18 世纪中叶，被俄国科学家罗蒙诺索夫 (M. V. Lomonosow, 1711—1765) 首次使用，但它作为一门学科的正式形成，一般认为是从 1877 年德国化学家奥斯特瓦尔德 (F. W. Ostwald, 1853—1932) 和荷兰化学家范特霍夫 (F. W. Van't Hoff, 1852—1911) 创立《物理化学杂志》

开始的。

19 世纪到 20 世纪初是化学热力学的发展期和成熟期。热力学第一定律和第二定律广泛应用于各种化学体系尤其是溶液系统的研究。在此期间,阿伦尼乌斯(S. A. Arrhenius, 1859—1927)提出了电离学说,路易斯(N. G. Lewis, 1875—1946)提出了逸度和活度概念及其测定方法,吉布斯(J. W. Gibbs, 1939—1903)提出了相律概念,范特霍夫提出了化学平衡理论,能斯特(W. H. Nernst, 1864—1941)提出了热定律,德拜(P. J. W. Debye, 1884—1966)和休克尔(E. Hückel)提出了强电解质溶液的离子互吸理论,塔菲尔(J. Tafel)提出了氢的超电势理论。所有这些为 20 世纪 20 年代完善经典热力学即平衡热力学做好了充分准备。到了 20 世纪 70 年代,普里戈金(I. Prigogine, 1917—2003)等提出的耗散结构理论促进了热力学向非平衡态领域的扩展。

化学动力学的研究起源于 19 世纪末期,阿伦尼乌斯首先提出了活化能的概念。到了 20 世纪初,博登斯坦(M. Bodenstein, 1871—1942)和能斯特提出了链反应机理,辛歇乌德(C. N. Hinshelwood, 1897—1967)和谢苗诺夫(N. Semyonow, 1896—1986)发展了自由基链式反应动力学。到了 20 世纪 60 年代,激光技术的出现和实验技术的不断提高,促使动力学从宏观走向微观,并出现超快速反应动力学的研究。目前,反应时间分辨率已达到飞秒数量级。若反应时间分辨率再提高 2~3 个数量级,人类就有可能彻底认识和控制反应过程。

20 世纪初,劳埃(M. Laue, 1879—1960)和布拉格(W. H. Bragg, 1862—1942)为 X 射线晶体结构的研究奠定了物理化学的一个分支——近代结构化学的基础。鲍林(L. Pauling, 1901—1994)等提出了杂化轨道理论以及氢键和电负性等概念,路易斯提出了共价键概念,鲍林和斯莱脱(J. C. Slater, 1900—1976)完善了价键理论,穆利肯(R. S. Mulliken, 1896—1986)和洪特(F. Hund, 1896—1997)发展了分子轨道理论,使价键法和分子轨道法成为近代化学键理论的基础。到了 50 年代,实验技术的发展促进了从基态稳定态分子进入各种激发态结构的研究;电子能谱的出现又使结构化学研究能够从物质的体相转移到表面相。目前,结构化学的研究对象正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。

福井谦一(K. Fukui, 1918—1998)提出的前线轨道理论、伍德沃德(R. B. Woodward, 1917—1979)和霍夫曼(R. Hoffmann, 1937—)提出的分子轨道对称守恒原理是建立物理化学的又一支——量子化学的重要基础。波普尔(J. A. Pople, 1925—)发展的半经验和从头计算法为量子化学的广泛应用奠定了基础。

20 世纪 80 年代以来,人们对介于宏观与微观之间的介观领域的研究越来越重视,发现了许多奇异现象。目前,三维尺寸为 1~100nm 的纳米体系已成为材料、化学、物理等学科的前沿研究热点。

0.3 物理化学的研究内容

物理化学运用物理理论及实验方法来研究化学的一般理论问题,它的主要理论支柱是热力学、统计热力学和量子力学。热力学适用于宏观体系,量子力学适用于微观体系,统计热力学则为二者的桥梁。一般而言,物理化学的研究内容大致可概括为以下三个方面:

(1) 化学体系的宏观平衡性质

以热力学的四条基本定律为理论基础,研究宏观化学体系在气态、液态、固态、溶解态以及高分散状态平衡时的物理化学性质及其规律性。属于这方面的物理化学分支学科有化学热力学、溶液、表面和胶体化学。

(2) 化学体系的动态性质

研究因化学或物理因素的变动而引起系统中发生的化学变化过程的速率和变化机理。属于这方面的物理化学分支学科有化学动力学、催化、光化学和电化学。

(3) 化学体系的微观结构和性质

以量子理论为基础,研究物质体相中原子和分子的空间结构、表面相的结构和动态结构等,以及结构与物性的规律性。属于这方面的物理化学分支学科有结构化学和量子化学。

以上三个方面的内容往往是相互联系、相互制约,而不是孤立无关的。

0.4 物理化学课程的学习方法

物理化学是化学、应化、化工、材料、轻工、生物工程、环境工程、能源、冶金等专业的一门极其重要的基础课程,应该把这门课程的学习放在十分重要的位置。为了学好物理化学课程,每个学生应结合自身的具体情况摸索出一套适合自己特点的学习方法。下面所提的几点学习方法仅供读者参考。

(1) 步步为营,学好每节、每章内容;纵观全局,注重节与节、章与章的内在联系

每一节内容都有其重点,学习过程中应着重掌握。学完每一章,应该在教师的指导下,及时地挖掘节与节之间的内在联系,自己总结、整理出这一章的核心内容,做到提纲挈领、事半功倍。随着学习的深入,更应把握章与章之间的联系,把新学到的内容与已经掌握的知识进行比较、联系。通过前后联系、反复思考,才有可能达到融会贯通的境界。

(2) 分清公式的主次,紧扣基本公式,以点带面,消化衍生公式

公式繁多、应用条件复杂,是读者难以学好物理化学的重要原因之一。但对所学公式进行分析后会发现,这么庞杂众多的公式只不过是少数基本公式在不同条件下衍生而来的。因此,学习过程中,首先要树立基本公式是主要公式的理念,其次要学会从基本公式出发,推导特定条件下的派生公式,这样才能搞清公式的来龙去脉。在此基础上,应注重公式的使用条件。

(3) 既要注重理论学习中解题能力的培养,又要重视基本实验技能的培养

物理化学是理论与实验并重的学科,理论的发展离不开实验的启示和检验。通过解答习题不仅可以加深对课堂内容的理解,而且可以检查对课程内容的掌握程度。物理化学中任何有价值的理论,其提出和建立都具有生产实践和科学实验的基础,并能对实践起指导作用。物理化学实验是学生运用所学理论解决实际问题必不可少的手段。为此,学生必须掌握物理化学的基本实验技能。

(4) 课前预习,课上笔记,课后复习

课前预习可以使带着问题去听课,能提高听课效率;课上做笔记不仅有利于记忆,更重要的是可以使教材内容简明扼要、重点突出;课后复习可以及时地巩固所学内容。“三课”的有机结合,是学好物理化学的重要保障。

在物理化学的学习中,掌握其基本内容只是完成了学习任务的一个方面,更重要的任务

是要领会物理化学中提出问题、考虑问题和解决问题的科学方法和精神。只有这样,才能培养出更多的创新型人才,科技才能不断进步。

0.5 物理量及其运算

在物理化学中,要研究诸如气体压力、体积、温度等各种物理量之间的关系,常常涉及到用定量公式来描述物理量间关系的问题。因此,正确理解物理量的表示方法及其运算法则则是学好物理化学课程的必要条件。

(1) 物理量的表示

物质存在的状态和运动形式是多种多样的,既有大小的增减,又有性质、属性的改变。物理量就是指物质的这种可以定性区别和可以定量确定的属性。因此,一方面,物理量反映了物质的大小、轻重、长短或多少等属性概念;另一方面,物理量又反映了物质在性质上的区别。

可见,物理量通常由数值和单位两部分构成。任何一个物理量 A 与其数值、单位之间的关系均可表示为

$$A = \{A\} \cdot [A] \quad (0-1)$$

式中, $[A]$ 为物理量 A 的单位; $\{A\}$ 为以单位 $[A]$ 表示的物理量 A 的数值;而乘积 $\{A\} \cdot [A]$ 表示的则是物理量 A 的量值。理论上,单位的大小可以任意选择,但一般常用国际单位制,即 SI 制;数值的大小将随单位的选择而改变,与单位的大小成反比;但物理量的量值大小则不随单位的大小改变而改变,即与单位的选择无关。如某电解质溶液的电导率为 $0.2768 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,也可表示为 $2768 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,两个量值是相等的;但由于单位 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 比 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 大 10^4 倍,故用 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 表示的量的数值要比用 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 表示的小 10^4 倍。

同时,物理量都有各自特定的符号,如体积的符号为 V ,压力的符号为 p ,密度的符号为 ρ ,相对原子质量的符号为 M_r ,摩尔定压热容的符号为 $C_{p,m}$ 等。

例如,对于物理量体积 $V = 10 \text{ m}^3$, V 是物理量的符号, m^3 是体积的 SI 制单位,10 是以 m^3 为单位时体积的数值。

(2) 物理量的运算法则

① 单位相同的物理量才能相加减或相等法则

对于一给定的表达式,通过各物理量的单位运算,一方面可以判断表达式的正确与否,另一方面也可以确定表达式中比例系数的单位。

② 对数、指数和三角函数运算法则

物理化学中对物理量进行对数、指数和三角函数运算时,都要将物理量除以其单位,化为纯数后才能进行。

③ 图、表中物理量的运算法则

物理量的数值大量出现在物理化学中的图或表格中。此时,应将物理量除以其单位,化为纯数后才能在图中坐标轴上表示或在表格中标出。

(3) 量方程式与数值方程式

科学技术中的方程式可分为两类。一类是量方程式,只表示物理量之间的关系,是以量的符号代表量值组成的方程。如摩尔电导率 Λ_m 与电导率 κ 、物质的量浓度 c 之间的关

系为

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (0-2)$$

即为量方程式。

另一类是数值方程式，例如：

$$\frac{\Lambda_m}{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 10^{-3} \times \frac{\kappa / (S \cdot m^{-1})}{c / (mol \cdot dm^{-3})}$$

上述方程是以 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 、 $S \cdot m^{-1}$ 和 $mol \cdot dm^{-3}$ 分别作为摩尔电导率、电导率和浓度的单位时的数值方程式。方程式中“ 10^{-3} ”是选用上述特定单位的结果，如果选用另外的单位，这一数字也就随之改变。因此，数值方程式与选用的单位有关，而量方程式的优点是与选用的单位无关。

在物理化学中，通常都采用量方程式。为了简便起见，对于复杂运算一般可以不列出每一个物理量的单位，而直接给出最后单位。为确保计算结果的准确性，建议所有的物理量均化为 SI 制单位后，再在方程式中直接代入数值。

第 1 章

气体的 pVT 关系

根据构成物质的分子或原子间距离的大小,物质的聚集状态通常可分为气体、液体和固体三种。气体与液体具有流动性,称为流体;而液体和固体则称为凝聚态。在近代物理的研究过程中,人们又先后发现了被称为物质第四态的等离子体,以及物质的第五态,即物质在超高压、超高温条件下的状态;此外,还有超导态、超流态等。

在物质常见的三种状态中,固体因其粒子排布的规律性较强,对它的研究已取得了很大的进展;液体的结构最为复杂,对其认识还很不充分,有待进一步研究;气体结构最为简单,人们对它的性质研究得比较早、比较多,获得了许多经验定律。在此基础上建立了气体分子的微观运动模型,从理论高度研究了气体分子运动的基本规律,从而使人们能够从物质微观运动的角度去了解诸如温度、压力等宏观参数的微观本质。

1.1 理想气体状态方程

1.1.1 低压下气体 pVT 变化的经验定律

人们对于气体在低压 ($p < 1\text{MPa}$) 下 pVT 变化行为的研究起始于 17 世纪中期,最后归纳出了三个对各种气体均适用的经验定律。

1.1.1.1 波义耳-马里奥特 (Boyle-Marriott) 定律

在物质的量和温度一定的条件下,气体的体积与压力成反比,即

$$pV = \text{常数} \quad (1-1)$$

罗伯特·波义耳 (R. Boyle, 1627—1691) 英国科学家。他把化学从炼金术中分离出



来,是现代化学的奠基人之一;也是应用实验与科学方法来检验理论的一个先驱者,被认为是科学方法的奠基人。他的重要贡献是发现了波义耳定律,同时他一生在许多方面做出了杰出贡献。例如,他是第一个将气体分离出来进行研究的人,是第一个研究了生物发光现象的人,是第一个制造出小型、可携带的盒式奥布斯古拉 (obscura) 照相机的人,还是第一个在英国发表了应用液体比重计测量液体密度的人;他发明了鉴别酸与碱的指示剂——石蕊试纸;他测定了地球大气中空气的密度,研究了燃烧过程的化学问题;甚至被认为发明了火柴;另外做过动物生理学实验。

在物理学领域,波义耳还研究了空气在声音传导中的作用,及在凝固过程中水的膨胀力。他对英国皇家学会的建立做出了重要贡献。同时,他对神学与对科学一样有兴趣,花了大量的时间翻译圣经及学习希伯来语、希腊语、叙利亚语来促进他对圣经的研究。

1.1.1.2 盖·吕萨克 (Gay-Lussac) 定律

在物质的量和压力一定的条件下, 气体的体积与热力学温度成正比, 即

$$\frac{V}{T} = \text{常数} \quad (1-2)$$

盖·吕萨克 (J. L. Gay-Lussac, 1778—1850) 法国化学家。1797 年入巴黎综合工学校学习。1800 年毕业后, 任法国著名化学家贝托雷的私人实验室助手。1802 年任巴黎综合工学校的辅导教师, 后任化学教授。1806 年当选为法国科学院院士。1809 年任索邦大学物理学教授。1832 年任法国自然历史博物馆化学教授。



盖·吕萨克 1805 年研究了空气的成分, 在一次实验中他证实, 水可以用氧气和氢气按体积 1:2 的比例制取。1808 年他证明, 体积的一定比例关系不仅在参加反应的气体中存在, 而且在反应物与生成物之间也存在。1809 年 12 月 31 日盖·吕萨克发表了他发现的气体化合体积定律 (盖·吕萨克定律), 在化学原子分子学说的发展历史上起了重要作用。他 1802 年发现了气体热膨胀定律; 1813 年为碘命名; 1815 年发现氟, 并弄清它作为一个有机基团的性质; 1827 年提出建造硫酸废气吸收塔, 不过直至 1842 年才被应用, 称为盖·吕萨克塔。

1.1.1.3 阿伏加德罗 (A. Avogadro) 定律

在一定的温度、压力下, 气体的体积与物质的量成正比, 即

$$\frac{V}{n} = \text{常数} \quad (1-3)$$

阿伏加德罗 (A. Avogadro, 1776—1856) 意大利化学家、物理学家。1792 年入都灵大学学习法学, 获法学博士学位, 当过律师。1800 年起, 研究物理学和数学。1809 年任韦尔切利大学哲学教授。1820 年、1834—1850 年任都灵大学教授。1804 年被都灵科学院选为通讯院士, 1819 年当选院士。



阿伏加德罗对科学的最大贡献是: 他毕生致力于原子-分子学说的研究, 在盖·吕萨克气体化合体积定律的基础上, 提出了著名的阿伏加德罗定律。1811 年, 他发表了题为《原子相对质量的测定方法及原子进入化合物时数目之比的测定》的论文, 首次引入“分子”概念, 并把它与原子概念相区别。遗憾的是, 由于当时学术界盛行电化学学说, 致使他的假说默默无

闻地被搁置半个世纪之久。直到 1860 年, 意大利化学家坎尼扎罗在一次国际化学会议上的慷慨陈词, 阿伏加德罗定律才得以为全世界科学家所公认。

1.1.2 理想气体状态方程及理想气体

1.1.2.1 理想气体状态方程

将上述三个经验定律相结合、整理, 可得到如下的理想气体状态方程:

$$pV = nRT \quad (1-4)$$

式中 n ——物质的量, mol;