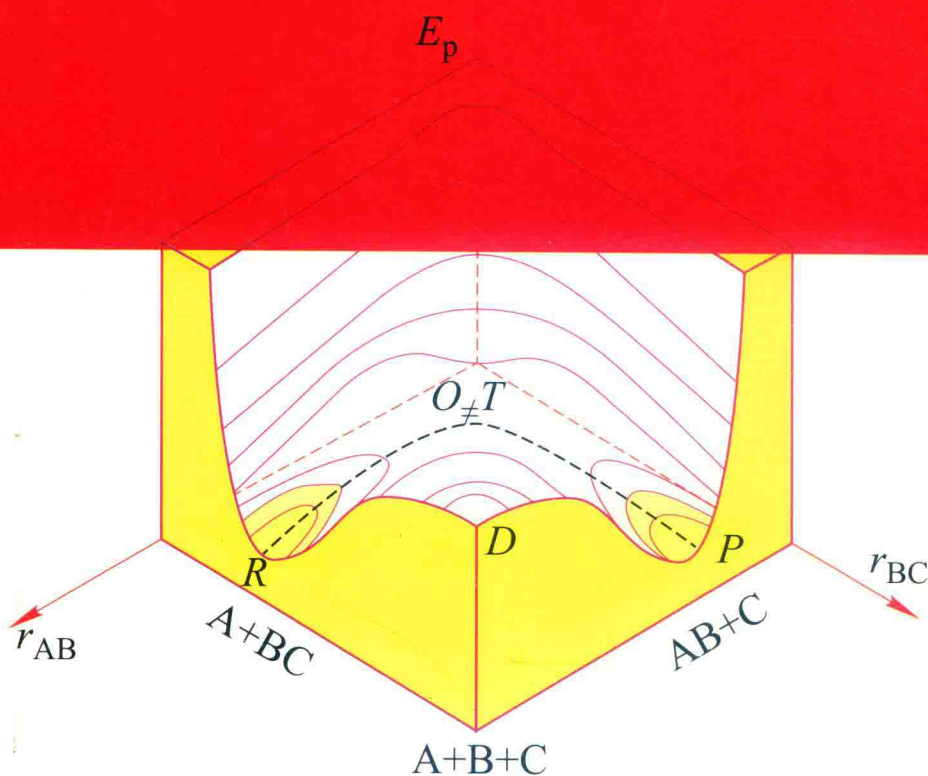


PHYSICAL CHEMISTRY

物理化学

李先国 主编



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

物 理 化 学

主 编 李先国
副主编 高立彬 孙好芬 蒋海燕
王燕华 曹晓燕 钟 莲



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学 / 李先国主编. —北京: 北京大学出版社, 2016. 12
ISBN 978-7-301-27578-8

I. ①物… II. ①李… 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 (2016) 第 225940 号

- 书 名 物理化学
WULI HUAXUE
- 著作责任者 李先国 主编
- 责任编辑 郑月娥
- 标准书号 ISBN 978-7-301-27578-8
- 出版发行 北京大学出版社
- 地 址 北京市海淀区成府路 205 号 100871
- 网 址 <http://www.pup.cn> 新浪官方微博: @北京大学出版社
- 电 话 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347
- 电子信箱 zye@pup.pku.edu.cn
- 印刷者 北京大学印刷厂
- 经 销 者 新华书店
- 787 毫米 × 1092 毫米 16 开本 20.75 印张 520 千字
2016 年 12 月第 1 版 2016 年 12 月第 1 次印刷
- 定 价 49.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

内 容 提 要

本书是针对普通高等学校非化学化工类专业的本科学生编写的一本简明物理化学教材,既介绍了经典物理化学(不包括统计热力学和物质结构)的基本内容,也尽可能结合物理化学在现代科技中的应用介绍部分研究前沿。全书共分九章:气体、热力学基本原理、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、化学反应动力学、电化学、界面现象及胶体分散系统和大分子溶液。

本书力求简明扼要,便于理解。每章的开头提纲挈领地列出了本章学习目标,结尾又对主要内容进行了小结,前后呼应以使读者更清晰地把握主要知识点。每章还附有相关的历史人物、知识简介和/或相关的公开网络资源链接,供感兴趣的读者参考。全书的量和单位按“中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102-93”执行。

本书也可供学时在 64 课时左右的理工科和师范院校化学专业本科学生学习物理化学时使用。

前 言

物理化学是化学、化工、材料、轻工、纺织、制药、食品工程、环境工程、农林科学和地质学等专业的必修基础课程,历来受到广大师生的重视。

物理化学教材版本很多,其中不乏水平很高的优秀之作。从极为经典的 *Atkins' Physical Chemistry*,到胡英先生、傅献彩先生广为流传的《物理化学》教材,再到彭笑刚教授的《物理化学讲义》,以及印永嘉先生、沈文霞先生等前辈的优秀著作,无一不是我们难以望其项背的。因此,在编写这本教材时其实我们是极为忐忑,甚至是惶恐的。

随着我国高等学校教育教学改革的不断深化,以及教育部制定的《本科专业教学质量国家标准》对课程体系和教学内容的要求,适当提高实验和实践教学环节所占比例已是大势所趋,这就要求适当精简基础理论课程教学。但是,精简并不是简单的删减,它实际上对课堂教学提出了更高的要求。与此相适应,更加精练的教材也就成为了迫切的需要。同时,对于非化学化工类专业的学生来说,他们只需理解物理化学的基本原理并为其专业所用;公式的推导只是为了更好地理解它们的来龙去脉和物理化学严密的逻辑,是获得结果的手段,而不是学习的目的。因此,我们在编写本教材时,尽量避免繁杂的公式推导和数学运算,而把基本原理的阐述放在首要位置。此外,在使用本教材时,教师可以根据专业特点和课程大纲的要求,对讲授内容进行适当取舍。

本教材由李先国(中国海洋大学)、高立彬(青岛农业大学)、蒋海燕(青岛农业大学)、孙好芬(青岛理工大学)、王燕华(中国海洋大学)、曹晓燕(中国海洋大学)和钟莲(中国海洋大学)等老师共同编写。张大海(中国海洋大学)和徐香(青岛农业大学)两位老师参与了大量的文字编辑和校对工作。编写过程中参考了许多我们使用过或者拜读过的优秀物理化学教材,在此一并表示感谢!

最后,还要感谢北京大学出版社郑月娥老师耐心而仔细的审校。

由于编者学识水平所限,考虑不周甚至错误的地方在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2016年6月于青岛

目 录

绪论	(1)
§ 0.1 物理化学课程的内容	(1)
§ 0.2 物理化学的学习方法	(2)
§ 0.3 物理量的表示及运算	(3)
§ 0.4 关于标准压力	(4)
第 1 章 气体	(5)
§ 1.1 理想气体及其状态方程	(5)
§ 1.2 理想气体混合物	(7)
§ 1.3 真实气体的液化	(11)
§ 1.4 真实气体的状态方程	(12)
本章小结	(14)
拓展阅读及相关链接	(15)
参考文献	(15)
习题	(15)
第 2 章 热力学基本原理	(17)
§ 2.1 热力学概论和一些基本概念	(17)
§ 2.2 热力学第一定律	(20)
§ 2.3 功和过程	(21)
§ 2.4 热和热容	(23)
§ 2.5 热力学第一定律的应用	(24)
2.5.1 对单纯物理变化过程的应用	(24)
2.5.2 对化学反应的应用——热化学	(29)
§ 2.6 热力学第二定律	(35)
2.6.1 自发过程的共同特征	(36)
2.6.2 热力学第二定律概述	(36)
§ 2.7 Carnot 循环和 Carnot 定理	(37)
2.7.1 热机效率	(37)
2.7.2 Carnot 循环	(38)
2.7.3 Carnot 定理	(39)
§ 2.8 熵的概念及其物理意义	(40)
2.8.1 熵的定义	(40)
2.8.2 热力学第二定律的数学表达式	(42)
2.8.3 熵增加原理	(44)
2.8.4 熵的物理意义	(44)

2.8.5 热力学第三定律和规定熵	(45)
2.8.6 熵的计算	(45)
§ 2.9 Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能	(49)
2.9.1 Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能的导出	(50)
2.9.2 Helmholtz 自由能的计算	(51)
2.9.3 Gibbs 自由能的计算	(51)
§ 2.10 过程方向和限度的热力学判据	(53)
§ 2.11 热力学函数之间的相互关系	(54)
2.11.1 热力学函数间的关系	(54)
2.11.2 热力学基本方程	(55)
2.11.3 对应系数关系式	(56)
2.11.4 Maxwell 关系式	(56)
2.11.5 Gibbs-Helmholtz 方程	(57)
2.11.6 ΔG 与压力的关系	(58)
§ 2.12 非平衡态热力学简介	(59)
2.12.1 耗散结构理论	(59)
2.12.2 局域平衡假设	(60)
2.12.3 线性非平衡态热力学与 Onsager 倒易关系	(60)
2.12.4 最小熵产生原理	(61)
2.12.5 非线性非平衡态热力学与动力学	(61)
本章小结	(61)
拓展阅读及相关链接	(62)
参考文献	(62)
习题	(62)
第 3 章 多组分系统热力学	(67)
§ 3.1 多组分系统组成及其表示方法	(67)
3.1.1 多组分系统、混合物和溶液	(67)
3.1.2 多组分系统的组成表示法	(68)
§ 3.2 偏摩尔量	(69)
3.2.1 偏摩尔量的定义	(69)
3.2.2 偏摩尔量的加和公式	(71)
3.2.3 Gibbs-Duhem 方程	(72)
§ 3.3 化学势	(72)
3.3.1 多组分系统的热力学基本方程	(72)
3.3.2 化学势的定义	(73)
3.3.3 化学势与压力、温度的关系	(74)
3.3.4 化学势判据	(74)
§ 3.4 气体的化学势	(75)
3.4.1 理想气体的化学势	(76)

3.4.2 非理想气体的化学势	(76)
§ 3.5 稀溶液的两个经验定律	(77)
3.5.1 Raoult 定律	(78)
3.5.2 Henry 定律	(78)
§ 3.6 理想液态混合物和理想稀溶液的化学势	(80)
3.6.1 理想液态混合物	(80)
3.6.2 理想液态混合物中任一组分的化学势	(80)
3.6.3 理想稀溶液中各组分的化学势	(82)
§ 3.7 实际溶液中各组分的化学势	(84)
3.7.1 非理想液态混合物	(84)
3.7.2 非理想稀溶液中溶剂的活度	(86)
3.7.3 非理想稀溶液中溶质的活度	(86)
§ 3.8 稀溶液的依数性	(87)
3.8.1 溶剂蒸气压下降	(87)
3.8.2 凝固点降低	(87)
3.8.3 沸点升高	(88)
3.8.4 渗透压	(89)
本章小结	(90)
拓展阅读及相关链接	(91)
参考文献	(92)
习题	(93)
第 4 章 化学平衡	(96)
§ 4.1 化学反应的方向和限度及其判据	(97)
4.1.1 化学反应的方向和平衡条件	(97)
4.1.2 理想气体化学反应的等温方程	(98)
4.1.3 标准平衡常数	(98)
§ 4.2 化学反应的平衡常数	(100)
4.2.1 理想气体化学反应的平衡常数	(100)
4.2.2 有纯凝聚态物质参加的理想气体反应平衡常数	(102)
4.2.3 实际气体化学反应的平衡常数	(103)
4.2.4 液态混合物化学反应的平衡常数	(103)
§ 4.3 标准平衡常数的计算和应用	(104)
4.3.1 标准平衡常数的实验测定	(105)
4.3.2 标准平衡常数的计算	(105)
4.3.3 标准平衡常数的应用——平衡组成的计算	(107)
§ 4.4 温度对化学平衡的影响	(109)
§ 4.5 其他因素对化学平衡的影响	(112)
4.5.1 压力对化学平衡的影响	(113)
4.5.2 惰性气体对化学平衡的影响	(114)

4.5.3 反应物投料比对化学平衡的影响	(115)
§ 4.6 同时化学平衡	(116)
4.6.1 同时反应	(116)
4.6.2 偶合反应	(117)
本章小结	(117)
拓展阅读及相关链接	(118)
参考文献	(120)
习题	(120)
第 5 章 相平衡	(124)
§ 5.1 相律	(124)
5.1.1 基本概念	(124)
5.1.2 相律概述	(126)
§ 5.2 单组分系统的相平衡	(128)
5.2.1 水的相图	(128)
5.2.2 二氧化碳的相图	(129)
5.2.3 单组分系统的两相平衡——Clapeyron 方程	(130)
5.2.4 Clausius-Clapeyron 方程	(130)
§ 5.3 双组分系统的气-液相平衡	(131)
5.3.1 完全互溶双液系统	(131)
5.3.2 部分互溶双液系统	(138)
5.3.3 完全不互溶双液系统	(142)
§ 5.4 双组分系统的固-液相平衡	(143)
5.4.1 形成简单低共熔混合物的双组分系统	(143)
5.4.2 有化合物生成的双组分系统	(146)
5.4.3 固态互溶的双组分系统	(149)
本章小结	(152)
拓展阅读及相关链接	(153)
参考文献	(153)
习题	(153)
第 6 章 化学反应动力学	(157)
§ 6.1 动力学概述和一些基本概念	(157)
6.1.1 动力学的任务及研究对象	(157)
6.1.2 动力学基本概念	(158)
§ 6.2 具有简单级数的反应及其特点	(161)
6.2.1 零级反应	(162)
6.2.2 一级反应	(162)
6.2.3 二级反应	(163)
6.2.4 三级反应	(164)
6.2.5 n 级反应	(165)

§ 6.3 速率方程的确定	(166)
§ 6.4 温度对反应速率的影响和活化能	(167)
6.4.1 van't Hoff 近似规律	(168)
6.4.2 Arrhenius 经验公式	(168)
6.4.3 活化能	(169)
6.4.4 温度对速率影响的热力学分析	(170)
§ 6.5 典型的复杂反应及其近似处理方法	(171)
6.5.1 对峙反应	(171)
6.5.2 平行反应	(172)
6.5.3 连续反应	(173)
6.5.4 复杂反应速率的近似处理法	(174)
§ 6.6 反应速率理论简介	(176)
6.6.1 简单碰撞理论	(176)
6.6.2 过渡态理论	(180)
6.6.3 单分子反应理论	(184)
§ 6.7 几类特殊反应及其动力学处理方法	(185)
6.7.1 链反应	(185)
6.7.2 溶液中的反应	(188)
6.7.3 光化学反应	(189)
6.7.4 催化反应	(192)
§ 6.8 现代动力学研究技术简介	(196)
6.8.1 交叉分子束技术	(196)
6.8.2 飞秒激光技术	(197)
本章小结	(199)
拓展阅读及相关链接	(200)
参考文献	(200)
习题	(200)
第 7 章 电化学	(207)
§ 7.1 电化学概述和一些基本概念	(207)
7.1.1 原电池和电解池	(207)
7.1.2 Faraday 电解定律	(208)
§ 7.2 电解质溶液	(208)
7.2.1 离子的电迁移	(208)
7.2.2 电导及其应用	(210)
7.2.3 强电解质溶液理论简介	(214)
§ 7.3 可逆电池及其热力学	(216)
7.3.1 可逆电池必须具备的条件	(216)
7.3.2 可逆电极及其种类	(217)
7.3.3 可逆电池的书面表示法	(217)

7.3.4 电池可逆电动势的测定	(218)
7.3.5 Nernst 方程及可逆电池热力学	(219)
§ 7.4 电极电势和电池电动势	(221)
7.4.1 电动势产生的机理	(221)
7.4.2 电极电势	(222)
7.4.3 标准电极电势	(222)
7.4.4 电池的电动势	(225)
§ 7.5 原电池的设计和电动势测定的应用	(227)
7.5.1 原电池的设计	(227)
7.5.2 判断氧化还原反应的方向	(227)
7.5.3 求化学反应平衡常数	(228)
7.5.4 求离子的平均活度系数	(229)
7.5.5 测定溶液 pH	(229)
§ 7.6 电解和极化	(230)
7.6.1 极化作用	(230)
7.6.2 极化曲线	(231)
7.6.3 电解时电极上的反应	(232)
§ 7.7 电化学的应用	(233)
7.7.1 金属腐蚀与防护	(233)
7.7.2 化学电源	(234)
本章小结	(236)
拓展阅读及相关链接	(237)
参考文献	(237)
习题	(237)
第 8 章 界面现象	(241)
§ 8.1 表面自由能和表面张力	(242)
8.1.1 表面热力学的基本公式	(242)
8.1.2 表面张力	(243)
8.1.3 影响表面张力的因素	(243)
8.1.4 表面功与表面自由能	(243)
§ 8.2 弯曲液面的附加压力和蒸气压	(244)
8.2.1 弯曲液面的附加压力	(244)
8.2.2 毛细现象	(245)
8.2.3 毛细压力	(245)
8.2.4 毛细凝聚现象	(246)
§ 8.3 亚稳态与新相的生成	(247)
§ 8.4 铺展与润湿	(249)
8.4.1 液体的铺展	(249)
8.4.2 固体表面的润湿	(249)

§ 8.5 固体表面的吸附	(250)
8.5.1 物理吸附与化学吸附	(250)
8.5.2 吸附等温线与吸附等温式	(251)
8.5.3 单分子层吸附理论与 Langmuir 吸附等温式	(252)
§ 8.6 溶液表面的吸附和 Gibbs 吸附等温式	(254)
§ 8.7 表面活性剂及其应用	(255)
8.7.1 表面活性剂的分类	(255)
8.7.2 表面活性剂的效率及有效值	(256)
8.7.3 亲水-亲油平衡值	(256)
8.7.4 胶束与临界胶束浓度	(256)
8.7.5 表面活性剂的应用	(258)
8.7.6 超疏水表面	(260)
本章小结	(261)
拓展阅读及相关链接	(261)
参考文献	(262)
习题	(263)
第 9 章 胶体分散系统和大分子溶液	(266)
§ 9.1 胶体分散系统概述	(266)
9.1.1 研究内容与应用范畴	(266)
9.1.2 分散系统的分类	(267)
§ 9.2 (憎液)溶胶的制备与净化	(269)
9.2.1 (憎液)溶胶的制备	(269)
9.2.2 (憎液)溶胶的净化	(270)
§ 9.3 溶胶的动力学性质	(271)
9.3.1 Brown 运动	(271)
9.3.2 扩散与渗透压	(272)
9.3.3 沉降与沉降平衡	(272)
§ 9.4 溶胶的光学性质	(273)
9.4.1 Tyndall 效应	(274)
9.4.2 Rayleigh 散射	(274)
§ 9.5 (憎液)溶胶的电学性质	(275)
9.5.1 颗粒的表面电荷	(275)
9.5.2 双电层理论	(276)
9.5.3 电动现象	(277)
§ 9.6 (憎液)溶胶的稳定性和聚沉作用	(280)
§ 9.7 大分子溶液的特点	(282)
9.7.1 大分子的概念	(282)
9.7.2 大分子溶液与憎液溶胶对比	(282)
§ 9.8 大分子化合物的平均摩尔质量	(284)

9.8.1 大分子平均摩尔质量的表示方法	(284)
9.8.2 大分子物质平均摩尔质量的测定	(285)
§ 9.9 大分子化合物的溶解和溶胀	(287)
9.9.1 大分子在溶液中的形态	(287)
9.9.2 大分子化合物的溶解特征	(288)
9.9.3 大分子溶液与理想溶液的差别	(292)
§ 9.10 大分子溶液的 Donnan 平衡和渗透压	(293)
9.10.1 大分子溶液的 Donnan 平衡	(293)
9.10.2 大分子溶液的渗透压	(294)
§ 9.11 大分子溶液的黏度	(295)
§ 9.12 大分子溶液的盐析与凝胶	(296)
9.12.1 大分子溶液的盐析	(296)
9.12.2 凝胶	(297)
本章小结	(299)
拓展阅读及相关链接	(300)
参考文献	(300)
习题	(301)
附录	(304)
附录 I 国际单位制(SI)	(304)
附录 II 一些物理和化学的基本常量	(305)
附录 III 常用的换算因子	(306)
附录 IV 热力学数据表	(306)
习题答案	(312)

绪 论

§ 0.1 物理化学课程的内容

物理化学是化学学科的一个重要分支。

众所周知,化学是研究物质组成、性质及其变化的科学。从微观上来看,任何物质都是由大量原子和分子组合而成的,其组合和构成方式不同决定了物质不同的性质,原子或原子团分离与重新组合时就发生了化学变化。变化过程中必然伴随着能量的变化,这种能量变化使得任何一种化学变化总是伴随着热、电、光、磁等物理现象的发生,并引起温度、压力、体积等的变化。而温度、压力、光照和电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。在长期的实践活动中,人们注意到化学与物理学之间这种紧密的相互联系,加以总结就逐步形成了物理化学这门独立的二级学科。

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的本质与普遍性规律的科学。“物理化学”这一术语最早是由俄国科学家罗蒙诺索夫(M. V. Lomonosov, 1711—1765)提出的。1877年,德国化学家奥斯特瓦尔德(W. Ostwald, 1853—1932)和荷兰化学家范特霍夫(J. H. van't Hoff, 1852—1911)共同创立了《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。

物理化学研究的内容非常丰富,结合当前学科的发展,可以归纳为三个方面。

1. 化学热力学

化学热力学研究化学变化及相关物理变化过程中能量转化及过程的方向与限度问题。分为经典热力学、统计热力学和非平衡态热力学。

经典热力学以热力学基本定律作为理论基础,探讨外界条件如温度、压力、浓度等对过程方向和平衡的影响。它是以大量质点构成的系统为研究对象,以宏观实验观察和测量为基础,不考虑系统内部的具体变化,只关注变化过程的始态和终态以及变化的条件,通过温度、压力、浓度等宏观物理量的变化研究化学变化的规律。经典热力学亦称平衡态热力学,讨论的是变化过程的可能性问题,不涉及时间变量。本教材只介绍经典热力学的内容。

统计热力学运用统计力学的基本原理,利用粒子的配分函数,计算组成宏观物体的大量粒子的热力学函数的变化,用概率统计的方法研究宏观系统的性质和规律。这是一个从微观的个别粒子的行为经过统计平均得到系统宏观性质的过程,是联系微观与宏观的桥梁。

非平衡态热力学是将平衡态热力学进一步推广到非平衡态系统和敞开系统,描述系统的状态时要考虑时间和空间坐标,其研究方法属于微观范畴。非平衡态热力学亦称为不可逆过程热力学,用于揭示实际过程的热力学本质。

2. 化学动力学

化学动力学研究化学变化过程的速率和机理问题。化学动力学研究的是化学变化的动态性质,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。

因其讨论的是变化现实性问题,时间是重要的变量。

3. 物质结构

研究物质结构与性能之间的关系。物质的内部结构决定了物质的性质,深入了解物质的内部结构,一方面可以更好地了解化学变化的内在本质;另一方面还可以预测在适当改变外在条件的情况下,物质的内部结构及性质将如何改变,可为合成特殊用途的新材料提供方向和线索。目前主要用量子力学的方法研究分子、原子的结构和化学反应的规律。结构化学和量子化学是其主要分支学科,已单独设课,本教材不包含这方面的内容。

除了经典化学热力学和动力学基本原理之外,本教材还将介绍它们在电化学、表面化学和胶体化学等方面的应用,以帮助了解物理化学与人们生产和生活实际的密切联系。

§ 0.2 物理化学的学习方法

物理化学是一门研究物质性质及其变化规律的基础理论课程,学习中要用到一定的数学和物理知识,具有典型的学科交叉性;同时物理化学又是一门逻辑推理性较强的学科。因此,在学习物理化学的过程中,应结合学科自身的特点和个人的习惯学习,以达到事半功倍的效果。

1. 理清基本概念和基本原理

物理化学概念多、公式多、计算多,初学者应该从每章的基本概念、基本理论及基本计算入手,抓住每章的主要内容。只有概念清晰,才有可能理解其基本理论,真正掌握物理化学的原理和方法。学习时不能死记硬背,要注意各类函数及公式之间的逻辑关系。把新学到的概念与已掌握的知识联系起来,做到融会贯通,有的问题就会迎刃而解了。

2. 准确掌握公式的物理意义和使用条件

物理化学中有不少定律和公式,也经常使用数学和物理的方法,通过数学的推导得出系统各物理量间的定量关系,进而获取过程变化的规律。这些定律以及公式和结论,都有相应的限制和严格的使用条件。学习中应避免被繁杂的公式推导过程困扰,忽视了公式的物理意义和使用条件而盲目套用公式。数学推导是为了更好地让读者理解公式的来源,是获得结果的手段,而不是学习的目的。除重要公式外,一般只要求熟悉逻辑思维的方法,能够理解推导过程,更重要的是掌握公式的物理意义、使用条件以及如何利用公式解决实际问题。

3. 学会用物理化学思维方法处理问题

物理化学是化学之理,要从纷杂的自然现象和变化过程中,高度抽象出变化的基本原理和规律;同时,物理化学中广泛使用理想化、模型化的概念,如理想气体、理想溶液、理想表面、可逆过程等。这些理想化的概念可视为实际系统的某一条件趋于零时的极限。通过理想化处理可以使问题简化,并经过高度概括来了解事物的本质和变化规律,将这些规律稍加修正,就可应用于实际系统。初学者应该尽快适应并掌握物理化学这种抽象化、理想化处理问题的方法。

4. 通过习题加深对理论的理解

习题是培养独立思考和解决问题能力的重要环节之一。通过每章后面的思考题和概念题,可以帮助理解概念,通过习题可以加深对概念的理解和掌握。做习题时不能就事论事,要领会该习题隐含了什么概念,能举一反三,通过做习题反复温习理论知识与概念,从而达到培养独立思考和解决问题能力的目标。

5. 注重理论与实验的结合

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。在学习理论课的同时,应该重视实验。实验能够使课堂上抽象的理论具体化,做实验过程中应该注意将原理跟理论知识相结合,通过实验验证学过的理论,从而对理论有更深刻的理解。

§ 0.3 物理量的表示及运算

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,正确理解与掌握物理量的表示方法及其运算规则就显得十分重要,这也是学好物理化学的必要条件。

1. 物理量的表示

物理量是指物质可以定性区别和定量确定的属性,通常都有各自特定的符号,常用斜体的单个拉丁字母或希腊字母表示,有时带有下标或其他说明性标记。例如, ρ 代表密度, V 代表体积, V_m 代表摩尔体积, η 代表黏度等。

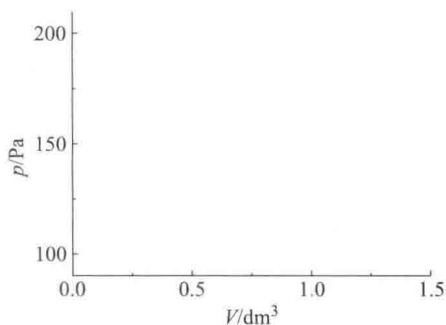
物理量由数值和单位两部分构成,可以看作数值和单位的乘积。其中数值反映属性的大小、轻重、长短或多少等概念,单位反映物质在性质上的区别。

若以 A 代表任意一个物理量,以 $[A]$ 表示其单位,则 $\{A\}$ 表示以 $[A]$ 为单位时的数值,三者之间的关系可表示为

$$A = \{A\} \cdot [A]$$

例如 $V = 100 \text{ dm}^3$, 即体积 V 的数值为 100, 单位为 dm^3 。单位一般用小写、正体的拉丁字母表示,如 m 表示米, s 表示秒等。如果单位名称来源于人名,则第一个字母用大写,如 K 来自 Kelvin、 J 来自 Joule 等。

为了区分物理量本身和以一定单位表示的物理量数值,特别是在图、表中要用到以一定单位表示的物理量的数值时,通常以物理量与单位的比值表示: $A/[A] = \{A\}$, 如 $V/\text{dm}^3 = 100$, 表示 $V = 100 \text{ dm}^3$ 。



在对数符号后面的应该是纯数。如果要用物理量,必须用物理量与其单位的比值表示: $\ln(A/[A])$ 。如 $\ln(p/\text{Pa}) = \ln 10 = 2.30$ 。

2. 物理量的运算

物理量一般是可以测量的,且可以进行数学运算,同一类物理量可以相加减,不同类物理量可以相乘除。物理量之间的定量关系可以用方程式来表示,分为量方程式和数值方程式两种。其中,量方程式表示物理量之间的关系,是以物理量的符号组成的方程;数值方程式表示的是物理量中数值之间的关系,是以物理量与其单位的比值组成的方程式。下面以计算在

25 °C, 200 kPa 下 2 mol 理想气体的体积为例说明。

用量方程式运算为

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15 + 25) \text{ K}}{200 \times 10^3 \text{ Pa}} \\ = 2.48 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 24.8 \text{ dm}^3$$

如果用数值方程式计算, 则为

$$\frac{V}{\text{m}^3} = \frac{(n/\text{mol}) \times [R/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})] \times (T/\text{K})}{p/\text{Pa}} \\ = \frac{2 \times 8.314 \times (273.15 + 25)}{200 \times 10^3} = 2.48 \times 10^{-2} \\ V = 2.48 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 24.8 \text{ dm}^3$$

在物理化学中, 通常都采用量方程式。对于复杂运算为了简便, 一般可以不列出每一个物理量的单位, 直接代入物理量在 SI 制单位时的数值, 直接给出所需计算物理量的最后 SI 单位, 即

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{2 \times 8.314 \times (273.15 + 25)}{200 \times 10^3} \text{ m}^3 \\ = 2.48 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 24.8 \text{ dm}^3$$

在图中所表示的函数关系均为数值关系, 运算时应该使用数值方程式。例如, 应用阿仑尼乌斯(Arrhenius)方程

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

通过 $\ln(k/[k])$ 对 $\frac{1}{T/\text{K}}$ 作图, 由直线的斜率 m 求活化能 E_a 时, 使用的便是数值方程式:

$$\ln(k/[k]) = -\frac{E_a/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}{8.314} \times \frac{1}{(T/\text{K})} + \ln(A/[A])$$

所以

$$m = -\frac{E_a/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})}{8.314}$$

即

$$E_a = -8.314m \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

§ 0.4 关于标准压力

标准大气压是指在标准大气条件下海平面的气压, 其值为 101.325 kPa, 是压强的单位, 以前记作 1 atm。化学中曾一度将标准温度和压力(STP)定义为 0 °C(273.15 K)及 101.325 kPa(1 atm), 但 1982 年起 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)将“标准压力”重新定义为 100 kPa。本书末所列的热力学函数表值是在标准压力为 100 kPa 时的数值。

通常所说的正常沸点或凝固点, 都是指在大气压力下的可逆相变温度, 所以压力仍指 101.325 kPa。