



规划精品教材

全国普通高等院校工科化学

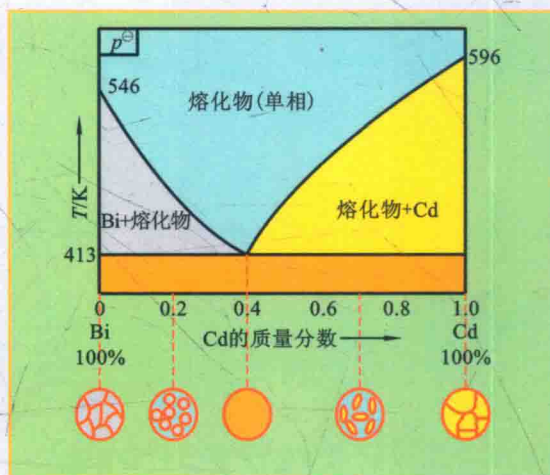
物理化学

(第二版)

Physical Chemistry

林树坤
卢荣

主编



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

全国普通高等院校工科化学规划精品教材

物 理 化 学

(第二版)

主 编	林树坤	卢 荣			
副主编	李敏娇	叶 旭	徐 军	谭年元	
参 编	刘朝晖	张 敏	郭鹏峰	孙燕琼	
	司玉军				

华中科技大学出版社
中国·武汉

内容提要

本书是根据近年来我国物理化学课程的教学现状以及教育部 1995 年审定的《高等工科院校物理化学课程教学基本要求》,组织福州大学等 8 所高等院校的物理化学教师共同修订编写的。本书共分十章,内容包括绪论、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、化学动力学基础、界面现象、胶体分散系统与大分子溶液。在本书的编写和修订过程中,本着“由浅入深”和“少而精”的原则,力求内容的科学性和先进性,突出基本概念和基本规律、强调应用、开启学生思路和便于学生自学等特点。

本书可作为高等工科院校化工、轻工、石油、生物工程、材料、食品、环境、高分子、制药等本科专业的教材或参考书,也可供其他院校相关专业学生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/林树坤,卢荣主编. —2 版. —武汉:华中科技大学出版社,2015.9

全国普通高等院校工科化学规划精品教材

ISBN 978-7-5680-1255-3

I. ①物… II. ①林… ②卢… 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(2015)第 238532 号

物理化学(第二版)

Wuli Huaxue

林树坤 卢 荣 主编

策划编辑:王新华

责任编辑:熊彦程 芳

封面设计:原色设计

责任校对:祝菲

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)81321913

录排:华中科技大学惠友文印中心

印刷:湖北卓冠印务有限公司

开本:787mm×1092mm 1/16

印张:20

字数:508 千字

版次:2016 年 1 月第 2 版第 1 次印刷

定价:43.00 元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换

全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务

版权所有 侵权必究

第二版前言

物理化学所研究的是化学变化过程的普遍规律和基本原理,它是化学、化工、生物工程、材料、轻工、食品、制药、石油化工、环境等相关专业学生的一门专业基础课,学生通过该课程的学习,将更好地掌握和了解化学变化过程所遵循的基本规律和原理。

近年来,随着我国高等教育的不断发展,课程教学体系和教学内容的改革对物理化学课程的教学与教材编写提出了更高的要求。目前国内出版的物理化学教材虽多,但其中部分章节内容是面向多学时数教学的。这对学时数较少的工科专业而言内容和篇幅就显得偏大。鉴于此种状况,本书编写的原则是结合我国各相关工科专业规范,不受教学大纲框架限定,在保证“课程教学基本要求”知识点的前提下,充分考虑面向广大读者,使本书能适应不同层次院校的教学要求。

在本书编写和修订的过程中,我们参考了大量的国内外有关教材和专著,不仅注重与相关课程内容的衔接,同时也详细介绍课程内容在实际中的应用。因此,本书力求从基本概念、基本原理和基本方法入手,使学生在基础学习阶段就对课程知识内容的理论性和实用性有充分的感受与体会。这样,不但有利于学生对基本概念、基本原理的理解,也有利于培养学生分析、解决实际问题的能力,为学生后续课程的学习打下良好的基础。本书在第一版的基础上还增加了部分章节内容,读者在学习过程中可根据具体需要进行选读。

参加本书编写的有:福州大学林树坤、孙燕琼,西北大学卢荣,四川理工学院李敏娇、司玉军,西南科技大学叶旭,郑州大学徐军,湖南工程学院谭年元,河南农业大学刘朝晖,大连海洋大学张敏,广东药学院郭鹏峰,全书由林树坤修改定稿。

虽然参加本书第一版编写的部分作者现已不再参加第二版教材的编写与修订,但在第二版教材的整个编写过程中仍对他们所做出的贡献表示深深的感谢。此外,华中科技大学出版社的相关编辑为本书的出版付出了辛勤劳动,在此一并表示感谢。

限于编者的学识水平,本书难免存在许多错误和不足之处,欢迎读者批评指正。

编 者

目 录

绪论	(1)
第 1 章 气体	(4)
1.1 气体经验定律和理想气体状态方程	(4)
1.1.1 气体经验定律	(4)
1.1.2 理想气体状态方程	(5)
1.1.3 分子间力与理想气体模型	(5)
1.1.4 摩尔气体常数	(6)
1.2 道尔顿分压定律和阿马格分体积定律	(6)
1.2.1 理想气体混合物组成的表示方法	(7)
1.2.2 理想气体状态方程对理想气体混合物的应用	(7)
1.2.3 道尔顿分压定律	(8)
1.2.4 阿马格分体积定律	(8)
1.3 实际气体状态方程	(8)
1.3.1 实际气体的行为	(9)
1.3.2 范德华方程	(9)
1.3.3 其他重要实际气体状态方程	(11)
1.4 临界状态和对应状态原理	(11)
1.4.1 液体的饱和蒸气压	(11)
1.4.2 临界参数	(12)
1.4.3 实际气体的 p - V 图及气体的液化	(13)
1.4.4 对应状态原理	(13)
1.4.5 普遍化压缩因子图	(14)
习题	(15)
第 2 章 热力学第一定律	(18)
2.1 基本概念及术语	(19)
2.1.1 系统和环境	(19)
2.1.2 状态函数和系统性质	(19)
2.1.3 过程和途径	(21)
2.2 热力学第一定律的有关概念和数学表达式	(21)
2.2.1 热	(21)
2.2.2 功	(22)
2.2.3 热力学能	(24)
2.2.4 热力学第一定律的数学表达式	(24)
2.3 恒容热、恒压热、焓	(25)
2.3.1 恒容热	(25)
2.3.2 恒压热与焓	(25)

2.4 焦耳实验及理想气体的热力学能、焓	(26)
2.5 热容	(26)
2.5.1 热容的定义	(26)
2.5.2 摩尔定容热容和摩尔定压热容	(27)
2.5.3 热容与温度的关系	(27)
2.6 可逆过程和最大功	(28)
2.7 理想气体绝热可逆过程	(32)
2.8 热化学	(33)
2.8.1 化学反应热效应	(34)
2.8.2 热化学方程式	(34)
2.8.3 赫斯定律	(35)
2.9 标准摩尔生成焓	(35)
2.9.1 标准摩尔生成焓的定义	(35)
2.9.2 由标准摩尔生成焓求标准摩尔反应焓	(36)
2.10 标准摩尔燃烧焓	(37)
2.10.1 标准摩尔燃烧焓的定义	(37)
2.10.2 由标准摩尔燃烧焓求标准摩尔反应焓	(37)
2.11 反应热效应与温度的关系	(37)
2.12 相变焓	(39)
2.13 节流膨胀与焦耳-汤姆逊效应	(40)
习题	(41)
第3章 热力学第二定律	(45)
3.1 卡诺循环	(46)
3.2 自发过程和热力学第二定律的经典描述	(47)
3.2.1 自发过程及其共同特征	(47)
3.2.2 热力学第二定律的经典表述	(48)
3.3 熵的概念及有关计算	(48)
3.3.1 可逆过程的热温商——熵函数	(49)
3.3.2 不可逆过程的热温商	(50)
3.3.3 热力学第二定律的数学表达式	(50)
3.3.4 熵变的计算	(51)
3.3.5 热力学第三定律和化学反应熵变的计算	(54)
3.4 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	(56)
3.4.1 亥姆霍兹函数	(57)
3.4.2 吉布斯函数	(57)
3.4.3 变化的方向及平衡条件	(58)
3.4.4 吉布斯函数变的计算	(59)
3.5 热力学函数之间的关系	(60)
3.5.1 热力学函数的基本公式	(60)
3.5.2 麦克斯韦关系式及其应用	(61)

3.5.3 吉布斯-亥姆霍兹方程	(63)
3.6 克拉贝龙方程	(64)
3.6.1 克拉贝龙方程的推导	(64)
3.6.2 液-固平衡、固-固平衡时克拉贝龙方程积分式	(64)
3.6.3 液-气、固-气平衡的蒸气压方程——克劳修斯-克拉贝龙方程	(65)
3.7 非平衡态热力学简介	(67)
3.7.1 热力学从平衡态向非平衡态的发展	(67)
3.7.2 局域平衡假设	(68)
3.7.3 熵流和熵产生	(68)
3.7.4 熵产生速率的基本方程	(69)
3.7.5 昂萨格倒易关系	(70)
3.7.6 最小熵产生原理	(71)
3.7.7 非线性非平衡态热力学	(72)
习题	(72)
第4章 多组分系统热力学	(75)
4.1 偏摩尔量	(75)
4.1.1 偏摩尔量的定义	(76)
4.1.2 偏摩尔量与摩尔量的关系	(77)
4.1.3 集合公式	(77)
4.1.4 吉布斯-杜亥姆公式	(78)
4.1.5 偏摩尔量的计算举例	(78)
4.2 化学势	(78)
4.2.1 化学势的定义	(79)
4.2.2 过程自发性的化学势判据	(80)
4.2.3 有关化学势的公式	(80)
4.3 气体的化学势	(81)
4.3.1 纯组分理想气体的化学势	(81)
4.3.2 混合理想气体的化学势	(81)
4.3.3 实际气体的化学势——逸度的概念	(82)
4.3.4 纯液体或纯固体的化学势	(82)
4.4 拉乌尔定律和亨利定律	(82)
4.4.1 拉乌尔定律	(82)
4.4.2 亨利定律	(83)
4.4.3 拉乌尔定律与亨利定律的对比	(83)
4.5 理想液态混合物	(84)
4.5.1 理想液态混合物的定义	(84)
4.5.2 理想液态混合物中物质的化学势	(84)
4.5.3 理想液态混合物的特性	(84)
4.5.4 组成理想液态混合物过程中热力学函数的改变	(85)
4.6 理想稀溶液	(86)

4.6.1 理想稀溶液的定义	(86)
4.6.2 理想稀溶液中各组分的化学势	(87)
4.6.3 理想稀溶液与其晶态溶质间的平衡	(88)
4.6.4 分配定律——溶质在两互不相溶的液相中的分配	(88)
4.7 稀溶液的依数性	(89)
4.7.1 溶剂蒸气压下降	(89)
4.7.2 沸点升高	(89)
4.7.3 凝固点降低	(90)
4.7.4 渗透压	(91)
4.8 真实液态混合物	(93)
4.8.1 真实液态混合物对理想液态混合物的偏差	(93)
4.8.2 活度与活度因子的概念	(94)
4.8.3 真实稀溶液	(94)
习题	(96)
第5章 化学平衡	(98)
5.1 化学反应的方向和限度	(98)
5.1.1 化学反应系统的吉布斯函数	(99)
5.1.2 化学反应的平衡常数和等温方程	(100)
5.2 标准摩尔生成吉布斯函数	(103)
5.2.1 标准摩尔反应吉布斯函数	(103)
5.2.2 物质的标准摩尔生成吉布斯函数	(103)
5.3 平衡常数的表示方法	(103)
5.3.1 气相反应	(104)
5.3.2 液相反应	(105)
5.3.3 复相反应	(105)
5.3.4 平衡常数与化学方程式写法的关系	(106)
5.4 平衡常数的实验测定	(106)
5.4.1 平衡常数的实验直接测定	(107)
5.4.2 平衡常数的计算	(107)
5.5 温度对平衡常数的影响	(109)
5.6 平衡混合物组成的计算	(110)
5.7 其他因素对化学平衡的影响	(112)
5.7.1 压力对化学平衡的影响	(112)
5.7.2 惰性气体对化学平衡的影响	(113)
5.7.3 浓度对化学平衡的影响	(114)
5.8 反应的耦合	(119)
5.9 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 T 关系的近似公式及其应用	(120)
习题	(121)
第6章 相平衡	(124)
6.1 相律	(124)

6.1.1 相	(124)
6.1.2 组分数	(125)
6.1.3 自由度	(125)
6.1.4 相律的推导	(126)
6.2 单组分系统的相平衡	(127)
6.2.1 单组分系统相平衡的理论基础	(127)
6.2.2 水的三相平衡数据与相图	(127)
6.2.3 固态物质的升华提纯	(129)
6.2.4 相图的说明	(130)
6.3 二组分系统的相图及其应用	(131)
6.3.1 二组分理想液态混合物的完全互溶双液系平衡相图	(131)
6.3.2 杠杆规则	(133)
6.3.3 蒸馏原理	(134)
6.3.4 精馏的原理	(135)
6.3.5 部分互溶的双液系	(137)
6.3.6 完全不互溶双液系——水蒸气蒸馏	(138)
6.3.7 生成完全互溶的二组分固-液系统	(139)
6.3.8 固相部分互溶的二组分固-液系统	(140)
6.3.9 固相完全不互溶的二组分固-液系统	(141)
6.3.10 生成稳定和不稳定化合物的固-液系统	(143)
* 6.4 三组分系统的相图及其应用	(145)
6.4.1 等边三角形坐标表示法	(145)
6.4.2 部分互溶的三液系	(146)
6.4.3 二固体和一液体的水盐系统	(148)
习题	(150)
第7章 电化学	(154)
7.1 电解质溶液的导电现象	(154)
7.1.1 第二类导体的导电机理	(154)
7.1.2 法拉第定律	(155)
7.1.3 离子的电迁移	(155)
7.1.4 电解质溶液的电导	(158)
7.1.5 离子独立运动定律	(160)
7.1.6 离子极限摩尔电导率	(161)
7.1.7 电导测定的应用	(162)
7.2 电解质的平均活度与平均活度系数	(163)
7.2.1 平均离子活度与平均离子活度系数	(163)
7.2.2 离子强度	(164)
7.2.3 强电解质溶液的离子互吸理论	(165)
7.3 可逆电池的电动势	(167)
7.3.1 可逆电池	(167)

7.3.2 电动势的测定及标准电池	(168)
7.3.3 能斯特方程	(170)
7.3.4 可逆电池标准电动势与平衡常数的关系	(170)
7.3.5 电动势及其温度系数与 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 的关系	(170)
7.4 电极电势	(171)
7.4.1 双电层	(171)
7.4.2 电极电势	(172)
7.4.3 电极电势与反应物活度的关系	(173)
7.4.4 液体接界电势	(175)
7.5 可逆电极的种类和原电池设计	(176)
7.5.1 可逆电极的种类	(176)
7.5.2 原电池设计	(177)
7.6 电动势测定的应用	(179)
7.6.1 计算电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 及 $Q_{r,m}$	(179)
7.6.2 计算电池反应的标准平衡常数	(179)
7.6.3 测定平均离子活度系数	(180)
7.6.4 测定难溶盐的溶度积	(180)
7.6.5 测定溶液的 pH 值	(181)
7.7 电解和极化现象	(181)
7.7.1 分解电压	(181)
7.7.2 浓差极化和电化学极化	(182)
7.7.3 极化曲线的测定	(184)
7.7.4 电解池与原电池极化的差别	(185)
7.8 电解时电极上的反应	(186)
7.8.1 阴极反应	(186)
7.8.2 阳极反应	(187)
* 7.9 金属的腐蚀与防腐	(187)
7.9.1 金属腐蚀的分类	(188)
7.9.2 电化学腐蚀的机理	(188)
7.9.3 金属的防腐	(189)
* 7.10 化学电源	(190)
7.10.1 燃料电池	(190)
7.10.2 二次电池	(191)
7.10.3 一次电池	(192)
习题	(193)
第 8 章 化学动力学基础	(196)
8.1 化学反应速率的定义	(197)
8.2 化学反应的速率方程	(198)
8.2.1 基元反应和非基元反应及反应机理	(198)
8.2.2 质量作用定律和反应分子数	(199)

8.2.3 反应速率的一般形式和反应级数	(199)
8.2.4 用气体组成分压表示的速率方程	(200)
8.3 速率方程的积分式	(201)
8.3.1 零级反应	(201)
8.3.2 一级反应	(202)
8.3.3 二级反应	(203)
8.3.4 n 级反应	(206)
8.4 反应速率的实验测定原理与方法	(208)
8.4.1 物质的动力学实验数据的测定	(208)
8.4.2 浓度对总反应速率的影响——实验安排	(210)
8.4.3 浓度对总反应速率的影响——数据处理	(211)
8.5 温度对反应速率的影响	(214)
8.6 活化能	(217)
8.6.1 基元反应的活化能	(217)
8.6.2 活化能与反应热的关系	(218)
8.6.3 活化能的实验测定	(219)
8.7 典型的复合反应	(219)
8.7.1 对行反应	(219)
8.7.2 平行反应	(221)
8.7.3 连串反应	(222)
8.8 复合反应速率的近似处理方法	(224)
8.8.1 控制步骤法	(224)
8.8.2 稳态近似法	(224)
8.8.3 平衡态近似法	(226)
8.8.4 稳态近似法与平衡态近似法的比较	(226)
8.8.5 复合反应的表观活化能	(227)
8.9 链反应	(227)
8.9.1 链反应的共同步骤	(227)
8.9.2 直链反应	(228)
8.9.3 支链反应	(229)
8.10 反应速率理论简介	(232)
8.10.1 简单碰撞理论	(232)
8.10.2 过渡态理论	(235)
8.11 光化学反应	(236)
8.11.1 光与光化学反应	(236)
8.11.2 光化学反应基本定律	(236)
8.11.3 光化学的量子效率	(237)
8.11.4 光化学反应的特点	(238)
8.11.5 光化学反应的机理	(239)
8.12 催化作用	(240)

8.12.1	催化剂的定义	(240)
8.12.2	催化作用的分类	(240)
8.12.3	催化反应的机理及速率常数	(241)
8.12.4	催化作用的共同特征	(242)
* 8.13	溶液中的反应和多相反应	(243)
8.13.1	溶液反应动力学	(243)
8.13.2	多相反应	(245)
习题		(246)
第9章	界面现象	(251)
9.1	界面张力与界面热力学	(251)
9.1.1	界面张力	(251)
9.1.2	表面功与表面吉布斯函数	(252)
9.1.3	影响界面张力的因素	(254)
9.1.4	界面热力学关系式	(254)
9.2	弯曲界面的特性	(255)
9.2.1	弯曲液面的附加压力	(255)
9.2.2	弯曲液面的饱和蒸气压	(257)
9.3	溶液表面吸附	(259)
9.3.1	溶液表面张力与表面吸附	(259)
* 9.3.2	吉布斯吸附等温式	(260)
9.3.3	表面活性剂简介	(263)
9.4	固体表面吸附	(265)
9.4.1	物理吸附与化学吸附	(266)
9.4.2	吸附等温线与吸附热力学	(267)
9.4.3	吸附等温式与吸附理论	(268)
9.5	液-固界面的润湿	(271)
9.5.1	润湿现象	(271)
9.5.2	接触角与杨氏方程	(272)
9.5.3	固体在溶液中的吸附	(273)
习题		(274)
第10章	胶体分散系统与大分子溶液	(276)
10.1	分散系统分类	(276)
10.2	溶胶的制备与净化	(277)
10.2.1	溶胶的制备	(278)
10.2.2	溶胶的净化	(279)
10.3	胶体系统的基本性质	(279)
10.3.1	溶胶的光学性质	(279)
10.3.2	溶胶的动力学性质	(280)
10.3.3	溶胶的电学性质	(283)
10.4	溶胶的稳定性和聚沉作用	(285)

10.4.1 电解质的聚沉作用	(286)
10.4.2 正、负胶体的相互聚沉	(287)
10.4.3 高分子化合物的聚沉作用	(287)
10.5 乳状液	(288)
10.6 DLVO 理论简介	(290)
10.7 大分子溶液	(291)
习题	(293)
附录	(295)
附录 A 国际单位制	(295)
附录 B 希腊字母	(297)
附录 C 基本常数	(298)
附录 D 换算因数	(298)
附录 E 元素的相对原子质量	(299)
附录 F 某些物质的临界参数	(300)
附录 G 某些物质的范德华常数	(301)
附录 H 某些物质的摩尔定压热容与温度的关系	(302)
附录 I 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	(303)
附录 J 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	(305)
参考文献	(306)

绪 论

物理学与化学,作为自然科学的两个分支,关系十分密切。物理现象和化学现象总是紧密地联系着的。历史上,化学家和物理学家的研究是在相互合作、相互促进中进行的。每当化学家们对取得的实践经验试图作出解释,并提升为理论时,或每当他们在研究中遇到难以逾越的障碍时,总是求助于当时的物理学成就,而且受益较多。人们在长期的实践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)。

1. 物理化学的研究对象及其重要意义

物理化学又称为理论化学,是化学学科的一个分支,它是利用化学现象与物理现象的联系去寻找化学变化规律的学科,它是用物理的理论及实验方法来研究化学的一般理论问题。其研究目的,是为了解决生产实际和科学实验向化学提出的理论问题,揭示化学变化的本质,更好地驾驭化学,使之为生产实际服务。那么生产实际和科学实验不断地向化学提出了哪些理论问题呢?大体说来,主要有以下三个方面的问题。

(1) 化学热力学。在指定的条件下,一个化学反应能否自动进行,向什么方向进行,进行到什么程度为止,反应进行时的能量变化究竟是多少,外界条件的改变对反应的方向和限度(即平衡的位置)有什么影响,等等。

(2) 化学动力学。化学反应的速率有多快,复合反应有哪些具体步骤(即反应的机理),外界条件(如浓度、温度、催化剂等)对反应速率有何影响,如何能控制反应进行的速率。

(3) 物质结构。即了解化学系统的微观结构,研究原子在空间结合成分子的规律。由于物质的性质本质上是由物质的内部结构所决定的,深入了解物质的内部结构,可以理解化学变化的内因,而且可以预见在适当的外因作用下,物质的结构将发生什么样的变化。

显然上述这些问题的研究和解决具有重要的意义,它是实现新的工艺过程和改进旧的工艺过程的定量基础。物理化学的研究成果,对现代基本化学工业(如接触法制备硫酸、氨的合成和氧化)和其他许多重要化学工业的完整生产过程的建立,起了重要的作用。在基本有机合成工业、石油化学工业、化学纤维工业、合成橡胶以及其他国民经济部门(如冶金工业、建筑材料工业,以及农业和制药工业等)中,物理化学研究的重要性已日趋显著。那种认为“物理化学是理论脱离实际,在工厂中无用处”的奇谈怪论,即使不能说是无知的话,起码也是一种“近视”的观点。确实没有一个工厂是物理化学工厂,但任何一个工厂需要用物理化学去解决的问题却俯拾皆是。因此,任何轻视物理化学的论调都是十分有害的。但也应指出,生产实际问题往往是比较复杂的,一个问题的解决,往往需综合运用物理的、化学的及其他学科的各项成就,过分渲染物理化学重要性的做法也是片面的。

物理化学与化学中的其他学科(如无机化学、分析化学、有机化学等)之间有着密切的联系。无机化学、分析化学、有机化学等各有自己特殊的研究对象,但物理化学则着重研究更具有普遍性的、更本质的化学运动的内在规律性。物理化学所研究的基本问题也正是其他化学学科最关心的问题。现代无机化学、分析化学和有机化学在解决具体问题时,在很大程度上常常需要利用物理化学中的规律和方法;而物理化学所研究的具体对象则不是无机物

就是有机物。因此,物理化学与无机化学、分析化学、有机化学等学科的关系是十分密切的。

2. 物理化学的研究方法

物理化学是探求化学内在的、普遍规律的一门学科,是自然学科中的一个分支,它的研究方法和一般的科学研究方法有着共同之处。物理化学理论的发展完全符合辩证唯物论的认识论,注重实践,遵循“实践—认识—再实践”的认识过程,分别采用归纳法和演绎法,即“从众多实验事实”概括到“一般”,再从“一般”推理到“个别”的思维过程。

(1) 科学研究的方法。首先是观察客观现象,或者是在一定条件下重现自然现象(做实验),从复杂的现象中找出规律性的东西,这是初步实践。然后根据实验数据,分析、归纳出若干经验定律。当然这种定律还只是客观事物规律性的描述,这时还不能了解这种规律性的本质和内在原因。为了揭示这种定律的内在原因,就必须根据已知实验事实,通过归纳、演绎,提出假说或模型,再根据假说作出逻辑性的推理,还可以预测客观事物新的现象和规律。如果这种预测能为多方面的实验所证实,则这种假说就成为理论或学说。但随着人们实践范围的扩大以及人们认识客观世界工具的改进(即新的科学仪器),又会不断提出新的问题和观察到新的现象,这就是再实践。当新的事实与旧理论发生矛盾,不能被旧理论所解释时,则必须对旧理论加以修正,甚至抛弃旧理论而建立新的理论。这就是再认识。这样人们对客观世界的认识又深入一步。任何一门科学都是由感性认识、经验积累、总结归纳提高到理性认识,理性认识又反过来指导实践成了推求未知事物的根据。

(2) 具体的研究方法。物理化学的研究除必须遵循一般的科学方法外,由于其研究对象的特殊性,还有其特殊的研究方法,一般分为热力学方法、化学动力学方法、量子力学方法、统计力学方法。

热力学方法:以众多质点构成的宏观系统为研究对象,以热力学三大定律为基础,经过严密的逻辑推理,建立了一些热力学函数,用来解决化学反应的方向和平衡以及能量交换问题。在处理问题时采取宏观的办法,不需要知道系统的微观运动,不需要知道变化细节,只需知道起始和终了状态,通过宏观热力学量的改变就可以得到许多普遍性结论。采取热力学方法研究化学平衡、相平衡、反应热效应、电化学等都非常成功,其结论可靠,是研究化学的最基本的方法。

化学动力学方法:主要研究反应速率和机理。任何化学反应总是通过分子间的瞬时接触交换能量或传递电子而完成的,过去由于实验手段的限制,人们很难追踪分子反应的细节,只能从总体上了解反应速率,得到动力学方程来解释一些反应的规律,这属于客观反应动力学。近十几年来,随着实验手段的提高,激光器和大型计算机的应用,能够检测到 10^{-6} 秒,甚至 10^{-12} 秒的反应速率。许多快速反应、化学异构、光分解都可以进行测量。还可以设计成单个分子的碰撞来检测产物,使研究水平达到了分子级,形成了分子反应动力学。

量子力学方法:量子力学与经典力学完全不同,它是用量子力学的基本方程求解组成系统的微观粒子之间的相互作用及其规律,从而揭示物性与结构之间的关系。

统计力学方法:它主要是运用微观研究手段,把统计描述与量子原理结合起来,用概率规律计算出系统内部大量微粒微观运动的平均结果,从而解释宏观现象,认识其微观性质。统计力学的方法把大量粒子构成的系统的微观运动和宏观表现联系起来,根据微粒的性质分析宏观热力学性质。

在本课程中主要是应用热力学的方法,对量子力学和统计力学的方法也进行一些初步的介绍。

3. 学习物理化学的方法

当前是“知识爆炸”的时代,各种科学知识以惊人的速度在飞速增长,因此,不仅要通过每门课程获取一定的知识,更重要的是如何能培养获取知识的能力。这种能力不可能通过某一课程的学习就能培养出来,而是要通过各门课程和各个教学环节逐步培养而形成一种综合性的能力。物理化学是化学类专业的一门重要基础课,通过学习物理化学课程,应当培养一种理论思维的能力:用热力学观点分析其有无可能;用动力学观点分析其能否实现;用分子和原子内部结构的观点分析其内在原因。

因此,如何学好物理化学这门课程,除了一般学习中行之有效的方法(如要进行预习、抓住重点和善于及时总结等)以外,针对物理化学课程的特点,提出以下几点意见供参考。

(1) 要注意逻辑推理的思维方法。注意学习前人提出问题、分析问题、解决问题的逻辑推理方法,反复体会感性认识和理性认识的相互关系,密切联系实际,善于思考、敢于质疑、勇于创新。例如,热力学中热力学能和熵作为状态函数存在是由热力学第一定律和热力学第二定律推理而得的,然后导出热力学第一定律和热力学第二定律的数学表达式,由此出发而得到一系列很有用处的结论。这种方法在物理化学中比比皆是,而且在推理过程中很讲究思维的严密性,所得到的结论都有一定的适用条件,这些适用条件是在推理的过程中自然形成的。这种逻辑思维方法如果能在学习物理化学过程中仔细领会并学到手,养成一种习惯,则将受用无穷。

(2) 必须注意要自己动手推导公式。在物理化学课程中所遇到的公式是比较多的,而且每个公式都有其适用条件,要在记住那么多公式的同时还要记住它们的适用条件,是非常困难的,这也往往是使人感到物理化学难学的重要原因。解决这个难题的有效方法就是自己学会推导公式,实际上只要记住几个基本定义和几个基本公式,其他一切公式均可由此导出,而且在推导公式的过程中,每一步所需增加的适用条件自然就产生了,最终所得到的公式有什么限制和适用条件也就很明确,根本不需要去死记硬背。当然,在推导公式的过程中必须要熟悉某些数学知识。但是也要防止另一种倾向,即热衷于数学推导而忽视了推导公式的目的及其所得结论的物理意义。

(3) 重视多做习题。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内容与实际相联系的第一步。一般来说,物理化学习题大致有以下几方面的内容:一是巩固所学的内容和方法的;二是课文中没有介绍,但运用所学的内容可以推理出来而进一步得到某些结论的;三是从前人的研究论文和生产实际中提炼出来的一些问题,考查如何用所学的知识去解决它。通过多做习题,加深对课程内容的理解,检查对课程的掌握程度,培养自己独立思考问题和解决问题的能力。

(4) 重视实验。把实验课看成是提高自己动手能力和独立工作能力的一个重要环节。

(5) 勤于对比与总结。这里有“纵”、“横”两个方面:就纵向来说,一个概念(或原理)总是经历提出、论证、应用、扩展等过程,并在课程中多次出现,进行总结定会使各个知识点更加明确;就横向来说,各概念(或原理)之间一定有内在的联系,如熵增原理、吉布斯函数减少原理、平衡态稳定性等,通过对比,对其相互关系、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,进行对比,也能从相似与差别中感受其意义与功能。

最后须说明一点,任何好的学习方法只有对那些愿意学习,自觉性较高的读者方能产生有益的作用。我们相信广大读者一定会探索出更好的学习方法来。

第1章 气 体

本章基本要求

1. 了解理想气体的微观模型;掌握理想气体状态方程和道尔顿分压定律的应用。
2. 了解实际气体和理想气体的不同及产生差别的原因;了解范德华方程的提出以及常见的其他实际气体的状态方程。
3. 掌握饱和蒸气压的概念;了解实际气体的液化与临界性质。
4. 了解对比状态原理;掌握压缩因子图的使用。

物质的聚集状态通常有气、液、固三种状态。在研究放电管中解离气体的性质时,发现了一种新的导电流体,其中包括带正(负)电荷的离子、电子以及少量未经解离的分子、原子等,整体呈电中性,故称为等离子体(plasma state)。它与气、液、固三种状态在性质上有着本质上的不同,是物质的另一种聚集状态,被称为物质的第四态。广义地讲,物质的聚集状态远不止这些,例如有人把超高压、超高温下的状态称为第五态。此外,还有超导态、超流态等。

常见气、液、固三种状态中,固体虽然结构较复杂,但粒子排布的规律性较强,对其研究已有了较大的进展;液体的结构最复杂,人们对其认识还很不充分;气体的结构最简单,最容易用分子模型进行研究,故对它的研究最多,也最深入。

本章主要介绍气体的压力、温度与体积间相互联系的宏观规律——气体的状态方程。根据讨论的 p 、 T 范围及使用精度的要求,通常把气体分为理想气体和真实气体,分别进行讨论。

1.1 气体经验定律和理想气体状态方程

1.1.1 气体经验定律

一定质量的气体在容器中具有一定的体积 V ,并且气体的各部分具有同一温度 T 和同一压力 p ,则该气体处于一定的状态。在研究气体的性质和规律时,人们常常用可以测定的物理量 p 、 V 、 T 来描述气体的状态。用来描述气体状态的这些物理量称为状态参变量。

17 世纪中期,人们就开始研究低压($p < 1 \text{ MPa}$)下气体的 p 、 V 、 T 关系。发现了三个对各种气体均适用的经验定律。

(1) 波义耳(Boyle)定律: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

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

(2) 盖·吕萨克(Gay-Lussac)定律: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