



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
化学核心教程立体化教材系列

物理化学核心教程

(第三版)

沈文霞 王喜章 许波连 编

南京大学化学化工学院



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
化学核心教程立体化教材系列

物理化学核心教程

(第三版)

沈文霞 王喜章 许波连 编

南京大学化学化工学院

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书系统阐述物理化学(不包括结构化学)的基本原理,介绍物理化学的部分研究前沿,紧密结合物理化学在能源、环境、材料、生活和生命科学等方面的应用,使理论与实际紧密相连。每小节之前,提纲挈领地列出该节核心内容及实际应用提示,既一目了然,又便于复习和记忆。阐述简明扼要、深入浅出,便于理解。本书的量和单位采用中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—93。

本书内容包括: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,化学反应动力学,电化学,表面现象和胶体分散系统。

本书可作为高等学校应用化学、生命科学、环境、医学、材料、能源、地质和农林等相关专业物理化学课程的本科生教材,也可供有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学核心教程 / 沈文霞, 王喜章, 许波连编. —3 版. —北京: 科学出版社, 2016.6
普通高等教育“十一五”国家级规划教材·化学核心教程立体化教材系列
ISBN 978-7-03-048345-4

I. ①物… II. ①沈… ②王… ③许… 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 111628 号

责任编辑: 丁 里 / 责任校对: 何艳萍
责任印制: 赵 博 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

文林印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 9 月第一版 开本: 787×1092 1/16

2009 年 8 月第二版 印张: 27 1/4

2016 年 6 月第三版 字数: 698 000

2016 年 6 月第二十一一次印刷

定价: 59.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



第三版前言

《物理化学核心教程(第二版)》自2009年8月出版以来,得到了广大物理化学教师和学生的欢迎和支持,选用的院校也明显地增加。物理化学是化学、应用化学、化学工程与工艺以及与化学有关的生命科学、材料科学、环境科学、医学、地学和农林等专业的理论基础,是这些专业必备的基础知识。但是由于物理化学中概念、理论和公式较多,学生往往被这些表象所迷惑而不了解其广阔的应用前景,因而对物理化学有畏难情绪,学习兴趣不高。编者已充分认识到了这一点,在讲清物理化学基本原理的同时,加强引导学生如何应用所学物理化学知识。随着教学改革的进一步深入,为促进人才培养模式和教学方法的创新,进一步激发学生学习的主动性、积极性和创新性,增强大学生的创新、创业能力,响应国家大众创业、万众创新的号召,编者感到迫切需要对第二版进行修订,努力满足各种层次学生的需要,使学生能更有效地掌握物理化学的基本原理,自主学习、学以致用。

这次修订保持原有教材的章节、基本内容和写作特点不变,主要在提高学生的学习兴趣 and 自觉性,以及学会应用所学知识方面下工夫。主要修订的内容有:

(1) 在每章的分目录之后增加了“本章的核心内容及实际应用提示”,以便学生在学习之前就了解本章的主要内容,并对该章知识有哪些实际应用做到心中有数。

(2) 提供与教材配套的多种电子资源,如讲课用电子教案、思考题讨论教案、概念题抢答活动素材和部分应用专题讲座 ppt 等,有利于提高讲课效率,便于以“翻转课堂”形式进行教学,提高学生的学习兴趣,锻炼表达能力,学会运用知识,发挥学习主体的作用。

(3) 更重视物理化学知识的实际应用,每章中尽可能多列举应用实例,以拓宽应用思路,增强学生的创新、创业能力。

(4) 与本书配套出版的有《物理化学核心教程学习指导(第二版)》和“物理化学核心教程电子课件(第三版)”,便于教学中参考使用。

由于编者水平有限,一定有考虑不周甚至错误的地方,恳请读者及时批评指正。

编者

2015年12月于南京大学

通信联系人:沈文霞 shenwx@nju.edu.cn



第二版前言

《物理化学核心教程》自 2004 年出版以来,得到了许多教师的支持和学生的欢迎,2007 年被评为“江苏省高等学校精品教材”。随着科学技术的发展和我国高等学校教学改革的进一步深化,根据教育部化学类专业教学指导委员会制订的《化学专业教学基本内容》和教育部对新一轮专业规范制订提出的原则要求,如拓宽专业口径,规范化和多元化相结合,基本知识最低化,核心课程最小化和按知识领域、知识单元和知识点构建教学体系,编者感到有必要对《物理化学核心教程》进行修订。在保持原有的将知识点用“核心”提示的形式组建的教学内容的基础上,用翔实的内容、更多的实例、较多的插图和深入浅出的语言,使教材紧跟学科的发展;拓宽基本原理的应用,使学生在获取知识的同时,了解所学知识在今后的用途,以提高其学习的自觉性和进取性。

修订时章节和格式保持不变,内容更加充实。主要修订的内容包括:

(1) 在热力学第一定律中增加了节流过程,主要是考虑到这部分内容在冷冻技术中很有用。对理想气体绝热可逆过程计算功的公式增加了推导过程,使初学者容易理解公式的由来和适用条件。推导部分用“*”表示,可以不作要求。

(2) 在电化学、表面现象和胶体分散系统等章节增加了新能源、纳米技术和膜化学等最新研究成果的介绍,增加了在生命科学、医学等方面的应用实例,更好地体现了教材的科学性、先进性和实用性。

(3) 对各章的概念题和习题进行了充实和提高,增大了选择的余地,以满足不同层次的要求,拓宽教材的使用面。

(4) 凡是涉及著名物理化学家的成果的章节,在该章的最后附有该物理化学家的照片和简单生平介绍,使学生对著名物理化学家有所了解,提高学习兴趣。

(5) 全书严格、全面地执行中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—93,使教材更加规范。

(6) 本书配套出版有《物理化学核心教程学习指导》和“物理化学核心教程电子课件(第二版)”。

如果有教师在教学中发现问题,或希望获得一些有关教学的支持,或学生在学习时遇到困难,请与我联系,我当尽力相助。

由于本人水平有限,一定有考虑不周甚至错误的地方,恳请读者批评指正。

沈文霞

shenwx@nju.edu.cn

2009 年 2 月于南京大学



第一版前言

目前，物理化学教材已有许多版本，有的教材内容丰富，水平很高。我只是在借鉴这些教材长处的基础上，为大学本科非理科化学专业的学生编写一本学习物理化学用的教材。他们学时有限，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，在编写这本教材时适当精简了经典的热力学内容，避免繁杂的公式推导和数学计算，把主要精力放在阐明物理化学的基本原理及其应用上。在讲清一个知识点后，尽可能配合讲解一个例题，便于学生理解和掌握。

全书采用核心提示的形式，即在每节开头就提纲挈领地列出该节的核心内容，既一目了然，知道本节要讲的内容，又便于今后的复习和记忆。本书的插图在精心绘制的基础上，采用不同的灰度，以便体现不同的寓意和区域，使之更容易理解。

在章节的编排上本书不同于目前流行的一些教材，将化学平衡一章紧靠在多组分系统之后，使在多组分系统中学到的化学势概念，马上用到标准平衡常数的定义和化学反应等温式的导出上。将电化学置于化学动力学之后，以便在电化学中讲述与动力学有关的问题。

本书适当插入了一些物理化学学科发展的趋势和最新成果应用的例子，如超临界萃取、臭氧层的保护、氢氧燃料电池及纳米材料的制备和应用等，使物理化学教材紧密联系学科的发展。

由于使用本书的学生可能来自医学、药学、农学、林学、生命科学、环境科学、地学和气象学等不同学科，所以在选用例题时不可能面面俱到，还要请使用本书的教师选择若干与本专业有关的实例。

在每章最后，配置了若干思考题、概念题和习题，并将概念题和习题的参考答案列于书末，便于学生自我检测。另外，本书还配套出版了“多媒体电子教案”和教师用书，提供了思考题、概念题和习题的详细解答，供教学时参考。

本书的出版受益于我的老师傅献彩教授的指导，受益于我拜读过的许多优秀的物理化学教材和近40年来共同进行物理化学教学的同事和广大的学生们，在此表示衷心的感谢。由于本人水平有限，书中难免有不当甚至错误之处，敬请读者批评指正。

沈文霞

2004年6月于南京



物理量符号表

1. 物理量符号名称(拉丁文)

A	亥姆霍兹自由能, 指前因子, 面积	M_r	物质的相对分子质量
A_s	表面积	m	质量
a	范德华常数, 相对活度	m_B	物质 B 的质量摩尔浓度
b	范德华常数, 碰撞参数	N	系统中的分子数
B	任意物质, 溶质	n	物质的量, 反应级数
C	热容, 组分数	P	相数, 概率因子
C	库仑	p	压强
c	物质的量浓度, 光速	Q	热, 电量
D	解离能, 扩散系数	q	吸附量, 有效碰撞因子
d	直径	R	摩尔气体常量, 电阻, 曲率半径
E	能量, 电动势, 电极电势	r	速率, 距离
e^-	电子	S	熵, 物种数
F	法拉第常量, 力	T	热力学温度
f	自由度	U	热力学能
G	吉布斯自由能, 电导	u	离子电迁移率
g	重力加速度	V	体积
H	焓	$V_m(B)$	物质 B 的摩尔体积
h	高度, 普朗克常量	V_B	物质 B 的偏摩尔体积
I	电流强度, 离子强度, 光强度	v	速度
J	焦耳	W	功
j	电流密度	w_B	物质 B 的质量分数
K	平衡常数	x_B	物质 B 的摩尔分数
k	玻耳兹曼常量, 反应速率系数	y_B	物质 B 在气相中的摩尔分数
L	阿伏伽德罗常量	Z	配位数, 碰撞频率
l	长度, 距离	z	离子价数, 电荷数
M	摩尔质量		

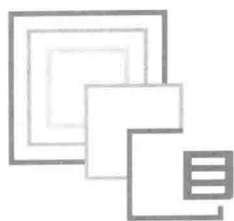
2. 物理量符号名称(希腊文)

α	热膨胀系数, 转化率, 解离度	Γ	表面吸附超额
β	冷冻系数	δ	非状态函数的微小变化量, 距离, 厚度
γ	$C_{p,m}/C_{V,m}$ 之值, 活度因子, 表面张力	Δ	状态函数的变化量

ε	能量, 介电常数	μ_J	焦耳系数
ζ	动电电势	μ_{J-T}	焦耳-汤姆孙系数
η	热机效率, 超电势, 黏度	ν_B	物质 B 的计量系数
θ	覆盖率, 角度	ζ	反应进度
κ	电导率	Π	渗透压, 表面压
λ	波长	ρ	电阻率, 密度, 体积质量
Λ_m	摩尔电导率	τ	弛豫时间, 时间间隔
μ	化学势, 折合质量	Ω	电阻, 微观状态数

3. 单位符号和上下标

g	气态	vap	蒸发
l	液态	\pm	离子平均
s	固态, 秒	\ddagger	活化络合物或过渡状态
mol	摩尔	id	理想
r	转动, 化学反应	re	实际
sat	饱和	\prod	连乘号
sln	溶液	\sum	加和号
sol	溶解	exp	指数函数
sub	升华	def	定义
trs	晶形转变	$\langle \rangle$	平均值
mix	混合		
dil	稀释		



录

第三版前言

第二版前言

第一版前言

物理量符号表

绪论	1
0.1 物理化学课程的内容	1
0.2 物理化学的研究方法	2
0.3 近代化学的发展趋势	3
0.4 物理化学的学习方法	3
0.5 物理量的表示与运算	4
0.6 关于标准压强	7
第1章 气体	9
1.1 低压气体的经验定律	10
1.2 理想气体及其状态方程	12
1.3 理想气体混合物	14
1.4 真实气体的液化	16
1.5 真实气体的状态方程	19
科学家介绍之一 阿伏伽德罗(A.Avogadro)	23
科学家介绍之二 范德华(J.D.van der Waals)	24
思考题	24
概念题	25
习题	25
第2章 热力学第一定律	27
2.1 热力学概论	28
2.2 热力学的一些基本概念	29
2.3 热力学第一定律的定义	33
2.4 焓和热容	38
2.5 理想气体的热力学能和焓	42
2.6 几种热效应	49
2.7 化学反应的焓变	52
科学家介绍之三 焦耳(J.P.Joule)	60
科学家介绍之四 赫斯(G.H.Hess)	61
科学家介绍之五 汤姆孙[W.Thomson(L.Kelvin)]	61

思考题	62
概念题	63
习题	64
第3章 热力学第二定律	66
3.1 热力学第二定律的表述	67
3.2 卡诺循环和卡诺定理	70
3.3 熵的概念	74
3.4 熵的物理意义和规定熵	79
3.5 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	87
3.6 热力学函数间的关系	94
科学家介绍之六 克劳修斯(R.R. Clausius)	96
科学家介绍之七 卡诺(N.L.S. Carnot)	97
科学家介绍之八 吉布斯(J.W. Gibbs)	98
科学家介绍之九 玻耳兹曼(L.E. Boltzmann)	98
思考题	99
概念题	99
习题	100
第4章 多组分系统热力学	103
4.1 多组分系统	104
4.2 偏摩尔量	106
4.3 化学势	109
4.4 稀溶液的两个经验定律	112
4.5 气体及其混合物中各组分的化学势	114
4.6 理想液态混合物及稀溶液的化学势	116
4.7 相对活度的概念	120
4.8 稀溶液的依数性	122
科学家介绍之十 拉乌尔(F. M. Raoult)	127
科学家介绍之十一 亨利(W. Henry)	127
思考题	128
概念题	128
习题	129
第5章 化学平衡	131
5.1 化学反应的等温式	132
5.2 标准平衡常数	136
5.3 标准平衡常数的测定与计算	141
5.4 各种因素对化学平衡的影响	147
科学家介绍之十二 范特霍夫(J. H. van't Hoff)	152
思考题	152
概念题	153
习题	154

第 6 章 相平衡	157
6.1 相律.....	158
6.2 单组分系统的相图.....	161
6.3 二组分理想液态混合物的相图.....	167
6.4 二组分非理想液态混合物的相图.....	172
6.5 部分互溶双液系的相图.....	174
6.6 完全不互溶双液系.....	176
6.7 简单的二组分低共熔相图.....	177
6.8 形成化合物的二元相图.....	182
6.9 固态互溶的二元相图.....	184
*6.10 三组分系统的相图.....	187
科学家介绍之十三 黄子卿.....	190
思考题.....	191
概念题.....	191
习题.....	193
第 7 章 化学反应动力学	196
7.1 化学动力学的基本概念.....	197
7.2 具有简单级数反应的特点.....	203
7.3 温度对反应速率的影响.....	213
7.4 典型的复杂反应.....	218
7.5 反应速率理论简介.....	228
7.6 催化反应动力学.....	236
7.7 光化学反应.....	241
科学家介绍之十四 阿伦尼乌斯(S.A.Arrhenius).....	248
思考题.....	248
概念题.....	248
习题.....	250
第 8 章 电化学	254
8.1 电化学的基本概念.....	255
8.2 电导及其应用.....	260
8.3 强电解质溶液理论简介.....	268
8.4 可逆电池和可逆电极.....	273
8.5 可逆电池热力学.....	279
8.6 电极电势和电池的电动势.....	284
8.7 电动势测定的应用.....	292
8.8 极化作用和电极反应.....	299
8.9 金属的腐蚀与防腐.....	303
8.10 电化学的应用.....	306
科学家介绍之十五 法拉第(M.Faraday).....	313
科学家介绍之十六 德拜(P. J. W. Debye).....	313

科学家介绍之十七 能斯特(W. H. Nernst)	314
思考题	314
概念题	315
习题	316
第9章 表面现象	320
9.1 表面自由能和表面张力	321
9.2 弯曲液面的附加压强	325
9.3 弯曲液面的蒸气压	330
9.4 溶液的表面吸附	335
9.5 表面膜	338
9.6 铺展与润湿	343
9.7 表面活性剂及其作用	345
9.8 固体表面的吸附	355
科学家介绍之十八 朗缪尔(I. Langmuir)	362
思考题	362
概念题	363
习题	364
第10章 胶体分散系统	366
10.1 胶体分散系统概述	367
10.2 溶胶的动力和光学性质	372
10.3 溶胶的电学性质	377
10.4 溶胶的稳定性和聚沉作用	382
10.5 大分子概说	386
10.6 唐南平衡	389
10.7 凝胶	392
10.8 纳米技术与应用简介	396
思考题	401
概念题	402
习题	403
概念题和习题参考答案	405
主要参考书目	414
附录	415
附录 I 相对原子质量四位数表	415
附录 II 国际单位制(SI)	416
附录 III 一些物理和化学的基本常量	418
附录 IV 常用的换算因子	418
附录 V 热力学数据表	419



论

0.1 物理化学课程的内容

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(М. В. Ломоносов, 1711—1765)提出。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。

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, 引起温度、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。

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。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。

(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? 从反应物变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。

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方法、动力学方法和量子力学方法。

(1) 热力学的研究方法。热力学的研究方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。对于非平衡态热力学研究方法本书不作介绍。

(2) 动力学的研究方法。动力学的研究方法大致可分为宏观化学动力学的方法和微观化学动力学(或现代化学动力学)的方法。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推测反应的机理等。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,进一步完善化学反应动力学的理论。

(3) 量子力学研究方法。量子力学的方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

在学习物理化学时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：

(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，引起了多种领域学者的关注。

(3) 学科的交叉与渗透更加普遍。在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；急需研究出治理已经被人类污染的空气、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。

0.4 物理化学的学习方法

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却是淡的?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?为什么所有石化工厂都有许多高高的“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,并能想出改进的方法。

物理化学是一门逻辑推理性较强的学科,学习时要注意各类函数及公式之间的逻辑联系,而不必死记硬背。要知道公式是怎么来的,在导出公式时引进了什么条件。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。在学习物理化学时要用到一定的数学和物理知识,初学者开始会感到有一点难度,因此对常用的微积分要做简单的复习,这样就容易理解公式的推导过程。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。

在学习新课之前最好要预习,了解要学的大致内容,这样在听课时就容易理解和接受。课后要及时复习,以便收到事半功倍的效果。

做习题是培养独立思考和解决问题的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。

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,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。

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 Unites),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—93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,可以用数学公式表示。同一类物理量可以相加减,不同类物理量可以相乘除。

物理量既可以用符号表示,也可以用数值与单位之积表示。例如

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

式中, A 是某个物理量的符号; $[A]$ 是该物理量单位的符号; $\{A\}$ 是用 $[A]$ 表示单位时该物理量的数值。例如, $p = 100 \text{ kPa}$, p 是代表物理量压强的符号, kPa 是压强单位的符号, 100 是当单位符号用 kPa 表示时压强的数值。数值与单位符号之间应留半个字符的空隙。

国家标准规定,物理量符号用斜体的单个拉丁字母或希腊字母(大、小写均有)表示,有时带有下标或其他说明性标记。例如, T 是代表热力学温度的符号, V 是代表体积的符号, V_m 是代表摩尔体积的符号, η 是代表热机效率或黏度的符号等。

物理量的单位符号一般用小写、正体的拉丁字母表示,如“m”表示米,“s”表示秒等。如果单位符号来源于人名,则用人名的第一个大写字母表示单位符号,如“K”(来自 Kelvin)表示热力学温标的单位符号,“J”(来自 Joule)表示能量的单位符号等,不可能出现没有单位符号的物理量。如果单位符号是“1”时,可以不表示出来。例如,转化率 $\alpha = 0.28$, 说明物理量 α 的单位符号为 1, 数值为 0.28。

在列表时,为了使表格简洁、明了,在表中只列出物理量的纯数,在表头中用物理量与其单位的比值表示。例如,在等温下有一组实验数据如表 0.1 所示。

表 0.1 等温时压强和体积的实验测定值

实验次数	p / kPa	V / dm^3
1	100	22.7
2	50	45.4

显然,在实验 1 中, $p / \text{kPa} = 100$, 则 $p = 100 \text{ kPa}$; $V / \text{dm}^3 = 22.7$, 则 $V = 22.7 \text{ dm}^3$ 。

在作图时,坐标轴是数轴,上面标明的数字是纯数,所以坐标轴也要用物理量与其单位的比值表示。例如,将上面的实验数据作图,得图 0.1。

图 0.1 中的纵坐标代表压强, $p / \text{kPa} = 100$, 表示 $p = 100 \text{ kPa}$; 横坐标代表体积, $V / \text{dm}^3 = 22.7$, 表示 $V = 22.7 \text{ dm}^3$ 。

在数学中,只能对纯数取对数,而不能直接对物理量取对数,因为物理量有单位。但一些早期的经验式却没有加以区分。例如,阿伦尼乌斯(Arrhenius)关于反应速率受温度影响的经验式为

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

这个公式现在看来是不够严格的,因为速率系数 k 和指前因子 A 都是物理量,它们都有单位符号,不能直接取对数。现在用以下两种方法进行弥补:①直接对物理量的数值取对数;②对物理量与单位符号的比值取对数,则阿伦尼乌斯经验式可表示为

$$\ln \{k\} = \ln \{A\} - \frac{E_a}{RT} \quad \text{①}$$

$$\ln \frac{k}{[k]} = \ln \frac{A}{[A]} - \frac{E_a}{RT} \quad \text{②}$$

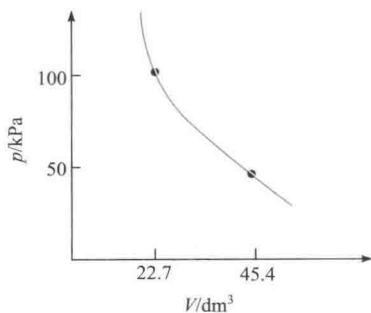


图 0.1 等温时体积与压强的关系示意图