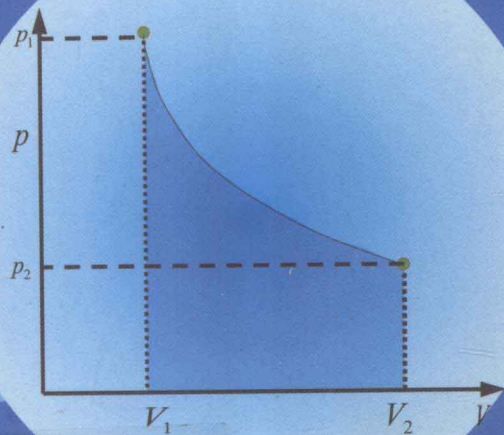
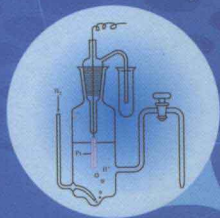


高等学校“十二五”规划教材

物理化学

何 杰 主 编
邵国泉 刘传芳 刘 瑾 副主编

Physical
Chemistry



化学工业出版社

本书是按照工科物理化学课程教学基本要求,结合多所学校相关专业教师的教学实践经验编写而成。全书共分11章,包括气体、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、统计热力学基础、化学反应动力学、电化学、表面现象、胶体分散系统等。本书在强调基础的同时,注意物理化学原理的应用。各章的小结在总结主要内容的同时,凝练出章节的思想与物理化学方法;在拓展阅读材料中,介绍了物理化学基本理论向相关专业渗透的思路。

本书适合作为工科各类专业以及理科应用化学专业本科生物理化学课程教材,也可供广大化学工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/何杰主编. —北京:化学工业出版社, 2011.12
高等学校“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-12952-9

I. 物… II. 何… 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 (2011) 第 250338 号

责任编辑:宋林青 江百宁
责任校对:陶燕华

文字编辑:糜家铃
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)
印刷:北京市振南印刷有限责任公司
装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张26 字数669千字 2012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:39.80 元

版权所有 违者必究

前 言

物理化学是一门理论性很强的学科。作为化学学科的一个重要分支，物理化学是现代化学的核心内容和理论基础，也是化学与化工类各专业本科生一门重要的主干基础课程。通过物理化学课程的学习，可使学生从理论高度认识大千世界所呈现的化学现象的共同本质，同时，通过物理化学基础知识向专业知识的渗透，可使学生了解基础对专业的重要支撑作用。

物理化学蕴含大量的科学方法论和哲学思想。就物理化学课程本身而言，除了让学生学到有关物理化学方面的基本理论和基本技能以外，更重要的是通过这门课的教学，培养学生从实际问题抽象为理论，并运用理论分析和解决实际问题的方法论；物理化学具有很强的逻辑性，可使学生掌握严密的逻辑推理和思维方法，从而增进学生的认知结构和重组水平，得到科学方法的训练。因此，在一些章节内容的小结中我们凸显了相关的科学方法。

物理化学还是一门实验性学科。物理化学的一项重要任务就是将离散的实验结果进行定量关联，从而建立有关化学过程的理论和技术方法。因此，对于化学化工类学生，物理化学是一门理论与实际紧密联系的学科。在本教材拓展学习材料中介绍了物理化学在相关学科应用的实例。

本教材根据几所学校教师多年的教学实践，以及在编者之间长期的合作与交流基础上，通过集体对物理化学内容的凝练编写而成。由于使用本书的学生可能来自于化学、化工、制药、应用化学、高分子材料、能源、环境科学等不同学科，因此，在内容选择、例题与习题等方面不可能做到面面俱到，只能在拓展内容上做适当兼顾。本书第1、10、11章由合肥学院邓崇海、邵国泉编写；第2、3、7章由安徽理工大学谢慕华、邢宏龙和何杰编写；第4、8章由皖西学院刘传芳、李林刚编写；第5、6章由安徽建筑工业学院赵东林、陈少华和冯绍杰编写；第9章由黄山学院陈国平编写。全书由何杰统稿任主编，邵国泉、刘传芳、刘瑾任副主编。

在此，对本文参考文献的作者及在编写过程中给予帮助的同行表示由衷的感谢。

由于编者水平有限，书中难免有疏漏和不当之处，恳请读者批评指正。

何 杰

2011年11月于安徽理工大学

目 录

绪论	1	2.3.4 封闭系统热力学第一定律的数学表 达式	30
0.1 物理化学研究的内容	1	2.4 可逆过程	31
0.2 物理化学的研究方法	1	2.4.1 功与过程	31
0.3 物理化学的发展	2	2.4.2 可逆过程与不可逆过程	33
0.4 物理化学课程的学习方法	3	2.5 恒容热、恒压热及焓	34
第1章 气体的性质	5	2.5.1 恒容热 Q_V	34
1.1 理想气体	5	2.5.2 恒压热 Q_p 与焓	35
1.1.1 理想气体模型	5	2.6 热容	36
1.1.2 理想气体状态方程	6	2.7 热力学第一定律对理想气体的应用	38
1.1.3 摩尔气体常数	8	2.7.1 理想气体的热力学能和焓	38
1.2 理想气体混合物	9	2.7.2 理想气体 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 的关系	39
1.2.1 混合物组成表示法	9	2.7.3 理想气体的绝热可逆过程	41
1.2.2 理想气体混合物的状态方程	10	2.8 热力学第一定律对实际气体的应用	43
1.2.3 道尔顿分压定律	10	2.8.1 节流膨胀及其特点	44
1.2.4 阿马伽分体积定律	11	2.8.2 焦耳-汤姆逊系数及其应用	44
1.3 真实气体	12	2.8.3 实际气体恒温过程中的 ΔH 和 ΔU 的计算	46
1.3.1 真实气体对理想气体的偏离	12	2.9 相变焓	46
1.3.2 气体的液化	13	2.9.1 相与相变	46
1.3.3 真实气体状态方程	15	2.9.2 相变焓及其计算	47
1.4 对应状态原理及普遍化压缩因子图	19	2.9.3 相变焓与温度的关系	48
1.4.1 压缩因子	19	2.9.4 非平衡相变(非平衡压力或非平衡 温度下)	49
1.4.2 对应状态原理与普遍化压缩因 子图	20	2.10 化学反应热	50
[拓展阅读材料] 气体定律的应用	22	2.10.1 化学反应进度	50
本章小结	23	2.10.2 化学反应热	51
思考题	23	2.10.3 物质的标准态及标准摩尔反 应焓	52
习题	24	2.10.4 标准摩尔反应焓的计算	53
第2章 热力学第一定律	25	2.10.5 反应热的测量	57
2.1 热力学概论	25	2.10.6 标准摩尔反应焓与温度的关系	58
2.1.1 热力学的研究对象	25	2.10.7 非等温反应过程热的计算	60
2.1.2 热力学的研究方法	26	[拓展阅读材料] 储能技术与储能材料	61
2.2 热力学基本概念	26	本章小结	63
2.2.1 系统与环境	26	思考题	63
2.2.2 状态与状态函数	27	习题	65
2.2.3 热力学平衡态	28	第3章 热力学第二定律	69
2.2.4 过程与途径	28	3.1 自发过程的共同特征	69
2.3 热力学第一定律	29	3.1.1 自发过程	69
2.3.1 热和功	29		
2.3.2 热力学能	30		
2.3.3 热力学第一定律的文字表述	30		

3.1.2 自发过程的实质	70	公式	109
3.2 热力学第二定律	70	4.2.3 化学势与温度和压力的关系	110
3.3 卡诺循环和卡诺定理	71	4.3 气体物质的化学势	110
3.3.1 热机效率	71	4.3.1 理想气体的化学势	110
3.3.2 卡诺循环	71	4.3.2 实际气体物质的化学势	112
3.3.3 卡诺热机效率	72	4.4 稀溶液中的两个经验定律	113
3.3.4 卡诺定理及推论	73	4.4.1 拉乌尔定律 (Raoult' s Law)	113
3.4 熵的概念、克劳修斯不等式和熵增原理	74	4.4.2 亨利定律 (Henry' s Law)	114
3.4.1 熵的导出	74	4.4.3 Raoult 定律和 Henry 定律的比较	114
3.4.2 克劳修斯不等式	76	4.5 理想液态混合物及各组分的化学势	115
3.4.3 熵增原理、熵判据	77	4.5.1 理想液态混合物的定义	115
3.5 熵变的计算与应用	78	4.5.2 理想液体混合物中各组分的化学势	116
3.5.1 环境的熵变	78	4.5.3 理想液态混合物的通性	116
3.5.2 单纯 p 、 V 、 T 变化过程熵变的计算	78	4.6 理想稀溶液及各组分的化学势	118
3.5.3 相变化过程的熵变的计算	83	4.6.1 理想稀溶液的定义	118
3.6 熵的物理意义和规定熵	85	4.6.2 理想稀溶液中各组分的化学势	118
3.6.1 熵的物理意义	85	4.6.3 理想稀溶液的依数性及其应用	119
3.6.2 热力学第三定律	85	4.7 实际溶液及各组分的化学势	123
3.6.3 摩尔规定熵和标准摩尔熵	86	4.7.1 实际溶液对理想模型的偏差	123
3.6.4 化学变化过程熵变的计算	87	4.7.2 非理想液态混合物及化学势	123
3.7 亥姆霍兹函数与吉布斯函数	88	4.7.3 非理想稀溶液及化学势	124
3.7.1 亥姆霍兹函数	88	* 4.7.4 活度因子的测定与计算	126
3.7.2 吉布斯函数	89	[拓展阅读材料] Duhem-Margule (杜亥姆-马居尔) 公式及应用	127
3.7.3 ΔA 及 ΔG 的计算	90	本章小结	129
3.8 热力学基本方程	93	思考题	129
3.8.1 热力学基本方程	93	习题	130
3.8.2 麦克斯韦关系式	94	第5章 化学平衡	133
3.8.3 吉布斯-亥姆霍兹方程	96	5.1 化学反应的平衡条件和化学反应亲和势	133
[拓展阅读材料] 节能减排	97	5.2 化学反应的平衡常数和等温方程式	134
本章小结	99	5.2.1 气相反应的平衡常数——化学反应的等温方程式	134
思考题	99	5.2.2 溶液中反应的平衡常数	135
习题	100	5.2.3 气相反应的经验平衡常数	137
第4章 多组分系统热力学	103	5.3 标准摩尔生成吉布斯函数与平衡常数的计算	137
4.1 偏摩尔量	103	5.3.1 标准状态下的反应吉布斯函数	137
4.1.1 偏摩尔量的定义	103	5.3.2 标准摩尔生成 Gibbs 函数	138
4.1.2 偏摩尔量的集合公式	104	5.3.3 标准平衡常数与化学反应计量方程式的关系	139
4.1.3 吉布斯-杜亥姆 (Gibbs-Duhem) 方程	105	5.4 复相化学平衡	140
4.1.4 不同偏摩尔量之间的关系	105		
4.1.5 偏摩尔量的实验测定	106		
4.2 化学势	107		
4.2.1 化学势及其物理意义	107		
4.2.2 多组分均相系统的热力学基本			

5.5 化学反应平衡系统的计算	142	6.5.2 固相完全互溶系统相图	175
5.5.1 平衡常数的应用	142	6.5.3 固相部分互溶系统相图	176
5.5.2 平衡混合物组成计算	142	6.5.4 固相完全不溶系统相图	177
5.6 各种因素对化学平衡的影响	143	6.5.5 生成化合物系统相图	177
5.6.1 温度对化学平衡的影响——化学反 应的等压方程	143	6.5.6 二组分系统 $T-x$ 相图的特 征	179
5.6.2 压力对化学平衡的影响	146	6.6 三组分系统相图	179
5.6.3 惰性组分气体对化学平衡的 影响	147	6.6.1 三角坐标表示法	179
5.6.4 物料对比对平衡组成的影响	148	6.6.2 部分互溶三液系统相图	180
* 5.7 同时平衡、反应耦合、近似计算	149	6.6.3 部分互溶三液系统相图的应用	181
5.7.1 同时平衡	149	6.6.4 盐水三组分体系的固-液相图	181
5.7.2 反应耦合	150	[拓展阅读材料] 超临界系统与超临界 萃取	182
5.7.3 近似计算	150	本章小结	183
[拓展阅读材料] 生化反应的耦合	151	思考题	184
本章小结	151	习题	184
思考题	152	第7章 统计热力学基础	190
习题	152	7.1 概述	190
第6章 相平衡	155	7.1.1 统计热力学研究的对象与任务	190
6.1 相律	155	7.1.2 统计热力学研究方法	191
6.1.1 相律的基本概念	155	7.1.3 统计热力学方法的特点	191
6.1.2 吉布斯相律的推导	156	7.1.4 统计系统的分类	191
6.1.3 吉布斯相律的局限性与应用	157	7.1.5 统计热力学的基本假设	192
6.2 单组分系统的相图	157	7.1.6 最概然分布与平衡分布	192
6.2.1 单组分系统的相律及其相图 特征	157	7.2 玻尔兹曼分布律与粒子配分函数	195
6.2.2 克拉贝龙方程和克拉贝龙-克劳 修斯方程	158	7.2.1 玻尔兹曼分布律	195
6.2.3 典型的单组分系统相图	160	7.2.2 粒子配分函数 q	197
6.2.4 单组分系统相变的特征与类型	162	7.2.3 粒子配分函数的计算	198
6.3 二组分液态混合物的气-液平衡 相图	163	7.3 配分函数和热力学性质的关系	202
6.3.1 二组分理想液态混合物系统气-液 平衡相图	163	7.4 统计热力学应用——气体	204
6.3.2 二组分理想液态混合物的气-液平衡 相图的应用	165	7.4.1 单原子气体	204
6.3.3 杠杆规则及其应用	165	7.4.2 双原子及线型多原子气体	205
6.3.4 二组分非理想液态混合物的气-液 平衡相图	166	7.5 统计热力学应用——理想气体反应的平 衡常数	207
6.4 部分互溶和完全不互溶双液系统 相图	169	7.5.1 平衡常数的配分函数表达式	207
6.4.1 部分互溶双液系统相图	169	7.5.2 标准摩尔 Gibbs 函数和标准 摩尔焓函数	209
6.4.2 完全不互溶双液系统相图	171	[拓展阅读材料] 系综原理简介	211
6.5 二组分固-液平衡系统相图	172	本章小结	212
6.5.1 相图与步冷曲线的绘制	172	思考题	213
		习题	213
		第8章 化学反应动力学	215
		8.1 化学动力学的基本概念	216
		8.1.1 反应速率	216
		8.1.2 反应速率的测定	217

8.1.3 基元反应	218	9.1.2 离子的电迁移与迁移数	286
8.1.4 质量作用定律	218	9.1.3 电导、电导率和摩尔电导率	288
8.1.5 反应级数和速率系数	219	9.1.4 电解质溶液的活度	293
8.2 具有简单级数反应的特点	220	9.1.5 强电解质溶液理论简介	295
8.2.1 一级反应	220	9.2 可逆电池的构成及其电动势测定	297
8.2.2 二级反应	222	9.3 可逆电池的热力学	301
* 8.2.3 n 级反应	225	9.3.1 Nernst 方程	301
8.2.4 反应级数的测定和速率方程的 确立	226	9.3.2 电池反应有关热力学量的关系	302
8.3 温度对反应速率的影响	229	9.3.3 电极电势和液体接界电势	304
8.3.1 范霍夫近似规律	230	9.3.4 电动势测定的应用	308
8.3.2 阿伦尼乌斯公式	230	9.4 原电池的设计与应用	310
8.3.3 活化能	232	9.4.1 氧化还原反应	310
8.4 几种典型的复杂反应	234	9.4.2 扩散过程——浓差电池	311
8.4.1 对峙反应	234	9.4.3 中和反应与沉淀反应	312
8.4.2 平行反应	236	9.4.4 化学电源	312
8.4.3 连串反应	237	9.5 电极过程	316
8.4.4 复杂反应速率方程的近似处 理方法	239	9.6 电解的实际应用	320
8.4.5 链反应	242	9.6.1 金属的析出	320
8.5 反应速率理论简介	245	9.6.2 金属的电化学腐蚀和防腐	322
8.5.1 碰撞理论	245	* [拓展阅读材料] 电化学在洁净环境中的 应用	324
8.5.2 过渡态理论	249	本章小结	326
8.5.3 单分子反应理论	255	思考题	326
* 8.5.4 反应速率理论的发展——分子 反应动态学简介	256	习题	327
8.6 溶液中的反应动力学简介	258	第 10 章 表面现象	331
8.7 催化反应动力学	262	10.1 界面及界面特性	332
8.7.1 催化与催化作用	262	10.1.1 表面与界面	332
8.7.2 均相催化反应	265	10.1.2 比表面积	332
8.7.3 多相催化反应动力学	268	10.2 表面吉布斯函数与表面张力	333
8.8 光化学反应	270	10.2.1 表面功、表面吉布斯函数及 表面张力	333
8.8.1 光化学基本定律	270	10.2.2 表面热力学基本方程	335
8.8.2 量子产率	271	10.2.3 表面张力与温度的关系	335
8.8.3 光化学反应动力学	272	10.3 润湿现象	336
* 8.8.4 光化学反应平衡	273	10.3.1 润湿角与杨氏方程	337
[拓展阅读材料] 光催化反应与环境污染 治理	274	10.3.2 铺展	337
本章小结	275	10.4 弯曲液面的表面现象	338
思考题	276	10.4.1 弯曲液面下的附加压力	338
习题	277	10.4.2 附加压力的大小——Yang- Laplace 方程	338
第 9 章 电化学	283	10.4.3 毛细管现象	339
9.1 电解质溶液导论	284	10.4.4 弯曲液面下附加压力的 应用	340
9.1.1 电解质溶液导电机理及法拉第 定律	284	10.5 弯液面上的蒸气压	340
		10.5.1 开尔文 (Kelvin) 方程	340

10.5.2 弯液面上蒸汽压的应用—— 亚稳状态和新相的生成	341	11.6 凝胶	384
10.6 溶液的表面吸附	342	11.6.1 凝胶	384
10.6.1 溶液的表面吸附现象	342	11.6.2 凝胶的分类	384
10.6.2 表面吸附量	343	11.6.3 凝胶的制备	385
10.6.3 Gibbs 吸附公式	343	11.6.4 凝胶的性质	385
10.7 表面活性剂及其作用	345	11.6.5 凝胶的应用	386
10.7.1 表面活性剂的结构	345	11.7 乳状液和微乳液	387
10.7.2 表面活性剂的分类	345	11.7.1 乳状液	387
10.7.3 表面活性剂在溶液体相与 表面层的分布	348	11.7.2 微乳液	389
10.7.4 表面活性剂的实际应用	351	11.8 其他粗分散系统	390
10.7.5 表面活性剂的研究及展望	351	11.8.1 泡沫	390
10.8 固体表面的吸附	352	11.8.2 悬浮液	392
10.8.1 物理吸附和化学吸附	352	11.8.3 气溶胶	392
10.8.2 经验吸附等温式	353	[拓展阅读材料] 大气气溶胶及其环境 影响	393
10.8.3 Langmuir 吸附等温式	355	本章小结	394
10.8.4 多分子层吸附等温式	357	思考题	395
[拓展阅读材料] 煤炭加工利用中的 表面物理化学	358	习题	395
本章小结	359	附录	397
思考题	359	附录 1 SI 单位及常用基本常数	397
习题	360	附录 2 能量单位间的换算	398
第 11 章 胶体分散系统	362	附录 3 物质 B 的 $S_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 在不同标准 状态之间的换算因数	398
11.1 胶体分散系统概述	362	附录 4 元素的相对原子质量表 (2005 年)	399
11.1.1 分散系统及其分类	362	附录 5 某些物质的临界参数	400
11.1.2 胶体分散系统的制备与净化	364	附录 6 某些气体的范德华常数	401
11.2 溶胶的动力和光学性质	366	附录 7 某些气体的摩尔定压热容与温度的 关系 ($C_{p,m} = a + bT + cT^2$)	401
11.2.1 溶胶的动力性质	366	附录 8 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 ($C_{p,m} = 100\text{kPa}$, 25℃)	402
11.2.2 溶胶的光学性质	368	附录 9 某些有机化合物标准摩尔燃烧焓 ($p^\ominus = 100\text{kPa}$, 25℃)	404
11.3 溶胶的电学性质	369	参考文献	405
11.3.1 胶体粒子的表面电荷	370		
11.3.2 双电层理论与胶团结构	370		
11.3.3 溶胶的电动现象	373		
11.4 溶胶的稳定性和聚沉作用	375		
11.5 大分子溶液	379		
11.5.1 大分子化合物及其溶液	379		
11.5.2 唐南平衡	381		

绪 论

任何一种化学变化总是伴随着热、光或电等物理变化，而这些物理因素的作用也都会引起物质的化学变化，自然科学中化学和物理历来是相辅相成的两个基本学科。人们在长期的实践活动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）。1877年，德国化学家奥斯特瓦尔德和荷兰化学家范特霍夫创刊《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。

0.1 物理化学研究的内容

物质的化学变化和物理现象总是紧密地联系着的。如两种物质之间的化学反应，通常必须经过两种物质分子之间的碰撞才能发生；双原子分子分解反应发生的必要条件是两个原子之间的振动能超过一定限度时，化学键才能断裂；在燃烧过程中常伴随着光和热等物理现象产生。

物理化学从研究化学变化和物理现象之间的相互联系入手，从而探求化学变化中具有普遍性的基本规律。

物理化学又称理论化学，是化学的基础学科也是一门边缘学科。物理化学在其发展过程中，逐步形成了化学热力学、化学动力学和结构化学三大支柱。

（1）化学变化的方向和限度

化学系统的宏观平衡性质，属于热力学范畴，以热力学三个基本定律为理论基础，研究化学变化过程中的能量变化关系、变化进行的方向以及进行的限度。同时，探讨外界条件如温度、压力、浓度等对反应方向和平衡位置的影响。它讨论的是变化过程的可能性问题，不涉及时间变量。属于这方面的物理化学分支学科有化学热力学、溶液、胶体和表面化学。

（2）化学反应的速率和机理

化学反应的动态性质，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。它讨论的是变化现实性问题，时间是重要的变量。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）物质结构和性能之间的关系

化学系统的微观结构和性质。以量子理论为理论基础，研究原子和分子的结构、物体的体相结构、表面相结构，以及结构与物性之间的规律性。可对合成有特殊用途的新材料方面提供方向和线索。属于这方面的物理化学分支学科有结构化学和量子化学。

0.2 物理化学的研究方法

物理化学是探求化学内在的、普遍规律性的一门学科，它的研究方法和一般的科学研究方法有着共同之处。

（1）科学研究方法

分别采用归纳法和演绎法,理想化、模型化方法。

① 实践→归纳总结→理论→实践;

② 模型→演绎推理→理论→实践;

③ 理想化→修正→实际过程。

(2) 具体的研究方法

物理化学研究除了采用一般的研究方法外,还有学科本身的研究方法,主要有热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。

① 热力学方法属于宏观方法。它以众多质点组成的宏观系统作为研究对象,以三个经典热力学定律为基础,用一系列热力学函数及其变量,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。热力学方法不涉及变化的细节和变化的时间,经典热力学方法只适用于平衡系统。

② 量子力学方法属于微观方法。用量子力学的基本方程(E. Schrodinger 方程)求解组成系统的微观粒子之间的相互作用及其规律,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。

③ 统计热力学方法属于从微观到宏观的桥梁方法。玻耳兹曼通过熵与概率的联系,直接沟通了热力学系统的宏观与微观之间的关联,从而解释宏观现象并能计算一些热力学的宏观性质。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,用宏观方法构成了宏观动力学,采用微观方法则构成微观动力学。

0.3 物理化学的发展

(1) 物理化学的发展

物理化学的发展大致可分为三个阶段。

① 物理化学的形成——萌芽阶段 随着生产活动及科学实验的发展和深入,人类积累的化学知识越来越丰富。至19世纪中后期,由于众多化学家的独立研究并借助于物理学中力学、热学及气体分子运动论的已有成果,化学热力学及化学动力学已成雏形。与此同时,电化学、胶体化学、催化等物理化学分支学科都已有相当数量的基础工作。

1887年,“物理化学之父”、德国著名化学家奥斯特瓦尔德(W. Ostwald)和荷兰化学家范特霍夫共同创办了德文的《物理化学杂志》,标志着物理化学真正形成一门独立的学科。从这一时期到20世纪初,物理化学以化学热力学的蓬勃发展为其特征,化学反应速率的唯一规律得以全面建立。

② 物理化学的快速发展 20世纪20~60年代一般被认为是物理化学发展的第二阶段,即物理化学的快速发展阶段。随着原子结构理论的创立、X射线的发现以及量子理论的建立,物理化学进入物质微观结构及化学变化微观规律的探索阶段。在此期间,提出了化学键理论,电解质与非电解质溶液的微观结构模型,燃烧、爆炸的链式反应机理,电极过程的氢超电势机理,以及先后提出的一些催化机理等。这一发展时期的主要特点是量子化学和结构化学的蓬勃发展,为物理化学理论奠定了坚实的基础。这期间化学热力学、电化学、溶液理论、胶体理论、化学动力学、催化作用及其理论等都得到了迅速的发展。

③ 物理化学的深入与拓展阶段 自20世纪60年代至今,随着计算机、各种波谱、电子技术、超真空及激光技术等不断更新和发展,极大地促进了物理化学向深度和广度的发

展。近代物理化学研究工作由稳态、基态向瞬态、激发态发展,由单一分子的结构和行为向研究分子间的相互作用细节发展,由体相进入界面相,由化学系统扩大到生物化学系统,并且发现了人们尚对其认识不够的远离平衡态的耗散结构等。

(2) 物理化学发展的趋势和特点

随着与本学科密切相关的生命、材料、能源、环境及电子科学等的迅猛发展,给物理化学的发展提供了新的机遇。反之,物理化学也有赖于其他学科的发展与进步。作为化学理论基础的物理化学,历来就对物理学与数学的新成就最为敏感,不断从这些学科引入新观念、新思想和新方法。同时,物理化学的理论方法及实验技术也越来越广泛地为其他化学学科熟练地应用,更充分地发挥出基础理论的指导作用。当前物理化学的发展有以下趋势和特点:分子反应动力学是当前极为活跃的研究领域,是物理化学中最为基础的研究工作之一;分子设计、分子工程是化学科学中日趋活跃的领域;催化科学是一个活跃的研究领域,世界各国无不在催化基础性与开发性研究中投入巨大的人力、财力;表面与界面物理化学虽是物理化学的传统研究领域,但表面、界面效应及粒子尺寸效应的知识积累呈指数上升,使这一领域的研究有了新的研究方向,提出了在分子水平上进行基础研究的要求;非平衡态热力学与非平衡态统计力学及其他非线性理论已有重大进展,并已用这类理论开展了化学体系中分叉、分形、混沌等“复杂性”问题的研究。

同时,物理化学扩充了化学研究领地并促进相关学科发展。物理化学作为一门基础学科,在为一些学科发展提供理论支撑的同时,随着学科的交叉也在不断地向其他应用学科渗透。如,时空多尺度的化学工程问题是 20 世纪末化学工程学术界的研究热点。由于用单一尺度上的平均化方法无法解决不同尺度上的过程机理,所以化学工程的许多新技术、新工艺、新装备难以放大。要解决这一难题,只有以物理化学为枢纽,在化学工程理论指导下,研究时空多尺度结构的形成与变化,掌握其共性规律。

物理化学与经济繁荣及国计民生密切相关,特别是在 21 世纪,作为战略研究内容主要部分的能源与环境学科离不开物理化学的指导。物理化学的进步将使人们在开发新能源、新材料、新食品方面取得越来越多的自由。如电化学、光化学正在敲开新的“洁净”能源大门。物理化学学科对人类生活健康与生态平衡更有积极作用与影响。物理化学的研究已广泛深入到遗传基因、生物工程、药物设计与疾病机制,为开拓新食品资源、维护人类健康做出独特的贡献。

0.4 物理化学课程的学习方法

物理化学课程独具典型的学科交叉性,对人才素质和思维能力的提高更具奠基性作用,随之也伴有知识点的宽广性与原理的费解性。物理化学课程的学习方法很多,个人特点不同,难以统一,下面的方法仅供参考。

(1) 了解物理化学课程中的一些精髓

① 物理化学广泛使用理想化、模型化的概念,如理想气体、理想溶液、理想表面、可逆过程等。这些理想化的概念均可视为实际系统的某一条件趋于零时的极限。如:理想气体可视为压力趋于零时的实际气体;理想溶液可视为溶质组成趋于零时的实际溶液;理想表面可视为粗糙度趋于零时的实际表面;可逆过程可视为推动力趋于零时的实际过程等。对理想化的模型进行修正即得到近似描述实际系统性质的模型。

② 物理化学理论与实践在发展过程中始终贯穿着哲学思想。“量变到质变”在化学反应

中是一个普遍发生的现象，用它可解决一些化学反应速率和化学平衡问题，矛盾的对立双方相互联系并在一定条件下相互转化的规律在物理化学中随处可见，如吸附与解吸、渗透与反渗透、润湿与反润湿等。客观真理既具有绝对性，又具有相对性，二者是辩证统一的关系，它们相互联系、相互渗透。任何真理都是有其适用条件的，物理化学中的原理和定律也是有其适用条件的，如“平衡态熵最大”使用的条件是孤立系统，“吉布斯函数减小的过程一定是自发过程”这一判据适用于封闭系统等温、等压不做其他功的过程等。

(2) 做到三勤与处理好三个关系

勤于思考、勤于应用和勤于总结。对抽象的概念如熵等千方百计领悟其物理意义，甚至不妨采用形象化的理解。加强物理化学理论的应用对于加深理论的理解和解决实际问题具有很好的功效。一个概念原理总是蕴含着这样几个层次的内容：原理、内涵与推论、应用。就横向来说，一定存在相关的原理，其间一定有内在的联系，如熵增原理、Gibbs 函数减少原理、平衡态稳定性等，通过总结其相互关系、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对比，也能从相似与差别中感受其意义与功能。

学习物理化学要处理好宏观与微观、定性与定量、理论模型与真实结构等三个双结合关系，既要考虑轻重浓淡之别，也应斟酌相关疏密程度。

第 1 章 气体的性质

物质的聚集态通常分为三种，即气体、液体和固体。无论物质处于哪一种聚集状态，都有许多宏观的物理性质，如压力 p 、体积 V 、温度 T 、密度 ρ 、热力学能 U 等。在所有宏观性质中， p 、 V 、 T 是任何物质最基本的物理性质。三者既具有非常明确的物理意义，又易于直接测量（如压力计、容量计和温度计）。对于物质的量一定的纯组分系统，物质的状态决定了物质所有的宏观性质；同时，物质的宏观性质确定后，也就确定了物质所处的状态。通常，对于物质的量一定的纯组分系统，只要确定 p 、 V 、 T 中任意两个量后，第三个量即随之确定，亦确定了物质所处的状态。

在物质的三种聚集态中，气体与液体均可流动，统称为流体；而液体和固体又统称为凝聚态。通常，分子（或原子）是构成物质的基本粒子，微观上的分子时刻在高速的运动当中，分子与分子之间存在相互作用，既有引力作用，又有斥力作用。作为凝聚态的液体和固体，分子间的距离较小，表现出较强的相互作用力；而气体分子间的距离较大，分子间作用力相对较弱。

与同温、同压下的液体或固体相比，气体在结构上具有优越性。等物质的量的气体的体积比同温、同压下的液体或固体要大得多，因此气体分子间的距离较大，分子间作用力较弱，通常可以忽略；又由于气体占有的体积较大，以致气体分子本身的体积相对于其占有的体积也可以忽略。所以气体的性质相对于液体和固体而言要简单得多，人们对其研究起来也就最方便，结果也最完美。凝聚态的液体和固体的结构相对都比较复杂，分子间作用力大，人们对其研究还不充分，甚至还无法研究。但对气体的一些性质加以修正，用来处理液体、固体行为，亦能得到令人满意的结果。因此，物理化学中首先讨论气体的状态方程，根据讨论的 p 、 T 范围及使用精度的要求，进一步把气体分为理想气体和真实气体分别讨论。

1.1 理想气体

1.1.1 理想气体模型

(1) 分子间力

无论以何种状态存在的物质，其内部的分子之间都存在着相互作用，相互作用包括分子之间的相互吸引与相互排斥。分子间吸引力主要表现为范德华力（包括永久偶极、诱导偶极、色散效应）；分子相距较近时，分子间排斥力主要有电子云及原子核重叠产生的静电排斥作用。按照兰纳德-琼斯（Lennard-Jones）的理论，两个分子间的排斥作用与分子间距离 r 的 12 次方成反比，而吸引作用与距离 r 的 6 次方成反比。以 E 代表两分子间总的相互作用势能，则可表示为：

$$E = E_{\text{吸引}} + E_{\text{排斥}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1.1-1)$$

式中， A 、 B 分别为吸引和排斥常数，其值与物质的分子结构有关。将式(1.1-1)以图例形式表示，即为著名的兰纳德-琼斯势能曲线，如图 1-1 所示。由图可知，当两个分子相距较远时，它们之间几乎没有相互作用。随着 r 的减小，开始分子间表现为相互吸引作用，

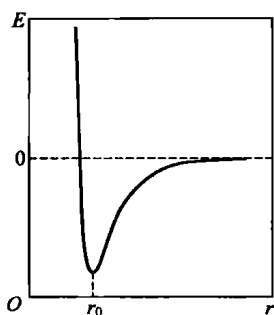


图 1-1 兰纳德-琼斯
势能曲线

当 $r=r_0$ 时, 吸引作用达到最大; 当分子进一步靠近时, 则排斥作用很快上升为主导作用。气体分子之间的距离较大, 故分子间的相互作用较小; 液体和固体的存在, 正是分子间有相互吸引作用的证明; 而液体、固体难以压缩, 又证明了分子间在近距离时表现出的排斥作用。

(2) 理想气体模型

对气体而言, 在高温、低压条件下, 分子间的距离非常大, 分子间的作用力非常小, 通常可以忽略; 同时气体分子本身的体积与气体所占有的体积相比也可以忽略不计, 气体分子可以看作是没有体积(大小)的质点。从高温、低压下的气体行为出发, 从微观上提出理想气体的概念, 把分子间无相互作用力、分子本身没有体积的气体称为理想气体。理想气体在微观上具有以下两个特征: a. 分子之间无相互作用力——将气体分子看作是无内部结构的刚性小球; b. 分子本身不占有体积——将气体分子看作是无大小的运动质点。

理想气体是一个科学抽象的概念, 实际上绝对的理想气体是不存在的, 人们不可能直接用理想气体来研究其行为, 但它可以看作是实际气体在压力趋近于零时的极限状况。因此, 在实验研究过程中, 都是通过把在高温、低压下的真实气体作为工质来研究理想气体的性质的, 因为在高温时, 分子热运动速度较快, 分子间的作用力很小, 可以忽略不计; 同时在低压下, 分子间的距离较大, 分子本身的体积相对于气体所占有的体积也可忽略不计, 从而在结构上具备了理想气体的微观基本特征。

1.1.2 理想气体状态方程

联系 p 、 V 、 T 之间关系的方程称为状态方程。对于组成恒定的气体系统(即物质的量 n 为恒量), 一定状态下, 描述其性质的 p 、 V 、 T 三个变量中只有两个是独立的, 即当压力和温度确定之后, 系统的体积也随着确定了下来:

$$V=f(p, T)$$

对于数量可以变动的纯气体系统, 描述系统性质时则需多引入另一变量——气体的物质的量 n , 即:

$$V=f(p, T, n)$$

理想气体状态方程式的实验基础是低压下 ($p < 1\text{MPa}$) 气体的三个实验定律: 波义耳(Boyle) 定律、查理士-盖·吕萨克(Charles-Gay-Lussac) 定律和阿伏伽德罗(Avogadro) 定律。

(1) 波义耳定律

1662 年波义耳由实验得出如下结论: 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:

$$pV=\text{常数} \quad (n, T \text{ 一定}) \quad (1.1-2)$$

(2) 盖·吕萨克定律

1802 年盖·吕萨克在查理士的实验基础上进一步总结出如下规律: 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:

$$V/T=\text{常数} \quad (n, p \text{ 一定}) \quad (1.1-3)$$

(3) 阿伏伽德罗定律

1811 年阿伏伽德罗做出如下假设, 后经实验证实: 在相同的温度、压力下, 1mol 任何

气体占有相同体积, 即:

$$V/n = \text{常数} \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1.1-4)$$

上述三个定律分别给出了气体的 p 、 V 、 T 、 n 四个宏观量之间的变化关系, 显示出其中两个物理量不变时, 另外两个量的变化规律。将上述三个经验定律相结合, 整理可得到理想气体状态方程:

$$pV = nRT \quad (1.1-5a)$$

上式为理想气体状态方程的数学表达式。式中, p 的单位为 Pa; V 的单位为 m^3 ; n 的单位为 mol; T 的单位为 K; R 称为摩尔气体常数, 实验测定其值为:

$$R = 8.314510 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

因 $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ J}$, 故:

$$R = 8.314510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在一般计算中, 可取 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

波义耳、盖-吕萨克和阿伏伽德罗定律, 仅于低压 ($p \rightarrow 0$) 时才与实验结果符合, 故由它们导出的理想气体状态方程式也仅适用于低压情况下。然而, 对实验事实进行抽象, 建立理论模型是物理化学处理问题使用的方法之一, 即理想化、模型化方法。建立模型之后, 根据实际系统的性质, 通过对理想模型进行修正, 得到描述实际系统或近似描述实际系统的方程。

因为摩尔体积 $V_m = V/n$, 物质的量 $n = m/M$, 所以理想气体状态方程又有以下两种形式:

$$pV_m = RT \quad (1.1-5b)$$

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1.1-5c)$$

又密度 $\rho = m/V$, 式(1.1-5c) 可写成:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \quad (1.1-6)$$

故可通过上述公式对气体 p 、 V 、 T 、 n 、 m 、 M 和 ρ 之间进行有关计算。

【例题 1-1】 用管道输送天然气 (假设天然气可看作是纯的甲烷), 当输送压力为 200 kPa、温度为 25°C 时, 管道内天然气的密度为多少?

解: 因甲烷的摩尔质量 $M = 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由下式可得:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \\ &= \frac{200 \times 10^3 \text{ Pa} \times 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (25 + 273.15) \text{ K}} \\ &= 1.294 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

理想气体状态方程适用于理想气体。通常也把在任何温度和压力下均服从 $pV = nRT$ 关系的气体称为理想气体。但绝对的理想气体是不存在的, 因此在处理真实气体问题时, 在较高温度和较低压力下近似看作理想气体, 具有重要的实际意义。至于在多大压力范围内可以使用理想气体状态方程来计算真实气体的 p 、 V 、 T 关系, 尚无明确的界限。这不仅与气体的物理化学性质相关, 还取决于计算精度要求。通常, 在压力低于几兆帕时, 理想气体状态方程能满足一般的工程计算需要。此外, 易液化的气体如水蒸气、氨气、二氧化碳气等适用

的压力范围要窄些；而难液化的气体如氦气、氢气、氮气、氧气等所适用的压力范围相对较宽。但在不做特别说明的情况下，对气体问题通常都可当作理想气体来处理。

1.1.3 摩尔气体常数

理想气体状态方程中的摩尔气体常数的准确数值，是通过实验测定出来的。因真实气体只有在压力趋于零时，方才严格满足理想气体状态方程，原则上应测量一定量的气体在压力趋于零时的 p 、 V 、 T 数据，代入理想气体状态方程，计算出 R 的数值。

只是在压力趋于零时，系统宏观性质的实验测量有困难，但可用数学上的外推法来求得。具体可根据下式由实验确定：

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV}{nT} \quad (1.1-7)$$

在恒温下，实验测量 V 随 p 的变化关系，并做 pV_m/T - p 等温线，然后将直线外推至压力趋于零 ($p \rightarrow 0$)，由纵坐标轴截距即可求出 R 值。图 1-2 为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 在不同温度下的实验结果，图 1-3 为不同气体在同一温度下 (300K) 的实验结果。按照波义耳定律，理想气体 pV_m 应不随 p 而变化，如图中虚线所示。从图 1-3 中可以推断出，尽管不同的 pV_m/T - p 等温线 (300K) 的形状不同，但在 $p \rightarrow 0$ 时， pV_m 都趋于一个共同的数值： $2494.35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，由此可计算 R 得：

$$\begin{aligned} R &= \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV_m}{T} = \frac{2494.35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{300 \text{ K}} \\ &= 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

在其他温度条件下进行类似的测定，所得 R 值完全相同。这一事实表明：在压力趋于零的极限条件下，各种气体的 pVT 行为均服从 $pV_m = RT$ 的定量关系， R 是对所有气体都普遍适用的常数。

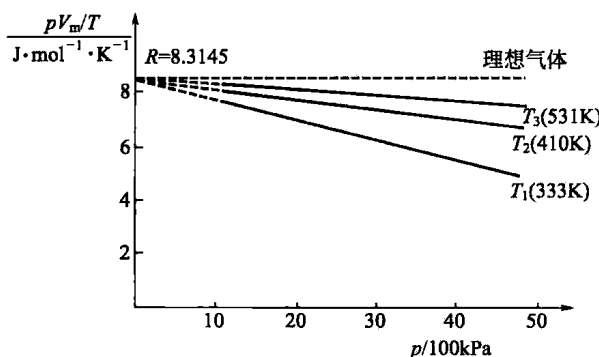


图 1-2 $\text{CO}_2(\text{g})$ 在不同温度下的实验结果

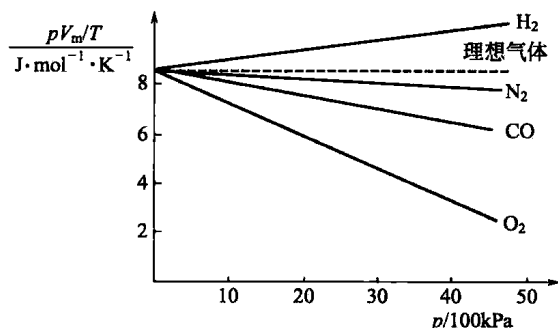


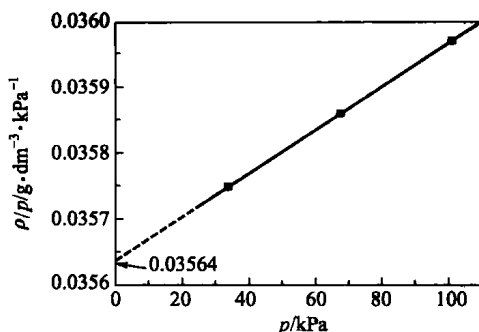
图 1-3 在 300K 时不同气体的实验结果

【例题 1-2】 已知 273.2K 时 HBr 密度随压力变化的实验数据如表 1-1 所示。试用外推法求其摩尔质量。

表 1-1 各种不同压力下 HBr 的密度 (273.15K)

p/kPa	101.32	67.547	33.773
$\rho/\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	3.6444	2.4220	1.2074
$\rho/p/\text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}$	0.03597	0.03586	0.03575

解：依表中数据，以 ρ/p 为纵坐标、 p 为横坐标作图如下所示：



由图中线性关系外推至 $p \rightarrow 0$, 得截距 $\lim_{p \rightarrow 0} (\rho/p)$ 为 $0.03564 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 。由式(1.1-6)可知:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

整理得:

$$\begin{aligned} M &= \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{p} \right) RT \\ &= (0.03564 \times 8.3145 \times 273.15) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 80.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

即 HBr 的摩尔质量为 $81.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.2 理想气体混合物

实际工作中常遇到气体混合物系统。混合气体的状态尚取决于各组分的组成, 故此类系统的状态方程式具有如下形式:

$$f(p, V, T, n_1, n_2, \dots) = 0 \quad (1.2-1)$$

式中, p 、 V 、 T 分别为混合气体的压力、体积和温度; $n_1, n_2, \dots$ 为各组分的物质的量。若混合气体中每一组分都服从理想气体状态方程式, 则称为“理想气体混合物”。

1.2.1 混合物组成表示法

相比纯成分而言, 混合物多了各组分的组成性质, 混合物组分的组成变量有多种表示法, 常用的有如下三种。

(1) 组分 B 的摩尔分数 x_B (或 y_B)

物质 B 的摩尔分数 x_B (或 y_B) 定义为组分 B 的物质的量与混合物的总物质的量之比。用公式表示为:

$$x_B (\text{或 } y_B) = \frac{n_B}{\sum_A n_A} \quad (1.2-2)$$

式中, $\sum_A n_A$ 表示混合物中所有组分的物质的量总和。 x_B (或 y_B) 为量纲一的量, 也称为摩尔分数, 显然有 $\sum_B x_B = 1$ 。

在气-液两相平衡系统中, 通常将液态混合物的组成摩尔分数用 x_B 表示, 气态混合物的组成摩尔分数用 y_B 表示, 以便区分。

(2) 组分 B 的质量分数 w_B