

袁永明 何玉萼 薛 英 编著

物理化学

PHYSICAL CHEMISTRY

上册

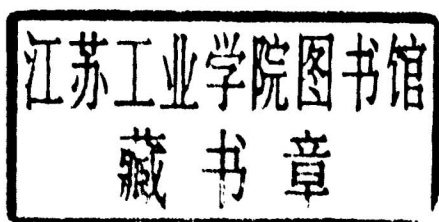
四川大学出版社

Sichuan university press

物 理 化 学

上 册

袁永明 何玉萼 薛 英 编著



四川 大学 出版 社

1997 年 · 成都

(川)新登字 014 号

责任编辑:项其祥 龚 叶

封面设计:唐利民

技术设计:项其祥

责任印制:李 平

物理化学 (上册)

袁永明 何玉萼 薛 英 编著

四川大学出版社出版发行

(成都市望江路 29 号)

新华书店经销

冶金部西南测绘制印厂印刷

787×1092mm

16 开本

25.5 印张

590 千字

1997 年 4 月第 1 版

1997 年 4 月第 1 次印刷

印数:0001—1000 册

ISBN7-5614-1359-9/O·108

定价:25.00 元

序

当今,飞速发展的科技已成为主导社会进步的重大因素,理科高等学校教育必须不断更新教学内容,以学科发展的新成就和前沿知识充实课程内容,使学生在系统掌握专业知识的同时,对学科的发展前景应有所了解。教学中还必须重视对学生逻辑推理能力、分析解决问题能力以及创新能力的培养,以适应新世纪对人才的需求。

物理化学课程是理科化学系的主干基础课,对大学生的知识结构、能力培养起着极其重要的作用。教材是教学的基础,编写出版适应培养现代新型人才需求的教材已是当务之急。

袁永明、何玉萼等老师长期从事物理化学教学,并致力于物理化学的教学改革和教材建设。他们在认真分析国内外优秀物理化学教材特点的基础上,从内容选择、材料组织、习题设计等方面努力探索如何处理好基础与发展、宏观与微观、知识传授与能力培养等关系,颇有心得,撰写了此教材。因此,本书融合了作者自身的教学经验并博采众家之长,具有其明显的特色。

教材按现代化学学科发展的观点,认识处理原有内容并加以提炼,同时适当充实与本学科密切相关且较成熟的新理论和新技术内容;教材将统计热力学安排在紧接热力学基础之后,以便在后续内容中加以应用,使得体系的宏观性质及变化规律能及时给以微观表达和解释;教材中精选了足够数量的习题,除基本习题外,还有一定难度的综合习题。此外,还编排了包括选择、填空、计算和问答等多种类型的自测题,其形式和难度与国家教委物理化学试题库组题相当;书中还给出了根据学生的水平和能力可进一步深入钻研的自学内容和参考资料,这样有利于学生自学和分析解决问题能力的培养;本教材所用物理量的符号和单位全部采用国际单位制(SI),克服了一些现行教材中符号、量纲不统一的混乱现象。

本书的出版,相信能对广大读者有所裨益,对高等学校化学教材建设及提高物理化学教学质量将起到积极作用。

孙泽民
一九九七年三月二日

前 言

物理化学是普通高等学校理科化学系开设的一门主干基础课,在长期的教学实践中,我们深感一部好的物理化学教材对于该课程的教与学十分重要。在总结多年教学经验及参考近年国内外优秀物理化学教材的基础上,我们编写了这本《物理化学》。

全书分上、下册共十章。除绪论外,上册一至六章分别为热力学第一定律及热化学、热力学第二定律、统计热力学基础、多组分体系热力学、相平衡和化学平衡。下册七至十章分别为化学动力学、电化学、界面化学和胶体分散体系。其中化学动力学包括宏观反应动力学、反应速率理论及基元反应动力学;电化学含电解质溶液、电化学平衡及电极过程等内容;界面化学包括界面热力学及界面反应动力学两部份。

本书着重系统阐述物理化学基本概念、基本原理及基本研究方法,同时适当介绍该学科的近代发展及在科研生产中的应用,以体现基础与发展、宏观与微观、理论与应用的学科发展特点。如在热力学部分安排了非平衡态热力学基础一节,化学动力学部分对分子反应动态学作了简介,界面化学一章中增加有关界面反应如多相催化、液体表面上的反应及胶束催化反应的动力学特征及处理方法等内容。统计热力学基础单独设章并紧接在热力学第一、二定律之后,以便后续各章运用其结论,这将加深学生对分子微观运动特征和体系宏观性质间联系的理解。各章在阐述基本理论的同时,还注意通过典型例子介绍学科在实际中的应用,如光化学应用于有机不对称合成,塑料电镀应用于新材料开发等。

在全书的编写过程中,我们力图作到选材恰当,概念准确,公式推导简洁、严谨,既保持一定理论水准,又不失基础课教材便于教学的特点。我们希望学生通过本教材的学习,既能完整、系统地掌握物理化学的基本理论,又能对其发展和应用前景有所了解,并为今后在相关领域的深入提高打下基础。

为适应大学三年级学生的学习特点,教材中安排了一些容易理解或知识介绍、应用性的内容,还推荐了精选的参考资料供学生自学。这不仅利于学生对课内知识的理解,而且也拓宽了知识面,提高了学生自学及独立思考能力。

演算习题可以加深学生对基本概念、基本公式的准确理解与运用,提高分析问题和解决问题的能力,是学好物理化学的重要环节。我们在每一章末附有足够数量的习题供学生作必要练习,其中一部分综合习题有一定难度,供学有余力的学生加深练习。同时还编写了包括选择、填空、计算及问答等题型的自测题,其形式与难度与国家教委物理

化学试题库组题相当。

本书所用物理量的符号与单位均符合国家标准局 1986—05—19 颁布的《中华人民共和国国家标准》即国际单位制 (SI)。

本书编写分工如下：袁永明撰写第一、二、五、八章并任主编，何玉萼撰写绪论及第四、六、九、十章，薛英撰写第三章，胡常伟完成第七章。

本书编写过程中主要参考了以下书目：

1. Walter J. Moore, Physical Chemistry, 4th ed., Prentice-Hall Inc., 1972
2. Ira N. Levine, Physical Chemistry, 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., 1988
3. Gordon M. Barrow, Physical Chemistry, 5th ed., McGraw-Hill Book Co., 1988
4. K. J. Laidler, Chemical Kinetics, 3rd ed., Harper & Row Publishers Inc., 1987
5. 傅献彩、沈文霞等著,《物理化学》(第四版),高等教育出版社,1990 年
6. 姚允斌、朱志昂著,《物理化学教程》,湖南教育出版社,1984 年

本书在编写和出版过程中,一直得到我校物理化学教研室及催化材料研究所许多同志的支持和帮助,其中特别是龚纺荪、潘慰曾、邓郁、罗寿辉、田安民和陈豫等教授,在我们长期的教学和科研实践中给予不断关心和指导。四川大学理学院院长孙泽民教授百忙之中为本书作序,对此我们深表谢意。

由于我们水平有限,书中定有欠妥甚至错误之处,恳请同行专家及读者批评指正。

编者
一九九七年三月

目 录

(上 册)

绪论	(1)	§ 1.5 实际气体	(30)
第一章 热力学第一定律及热化学··	(7)	5.1 气体的节流膨胀—焦耳-汤姆逊实验	(30)
§ 1.1 热力学常用的一些基本概念	(7)	5.2 实际气体的 ΔU 和 ΔH 的计算	(33)
1.1 体系与环境	(7)	§ 1.6 化学反应的热效应—热化学	(35)
1.2 状态与性质	(8)	6.1 化学反应的热效应—恒容反应热和恒压反应热	(36)
1.3 状态函数的数学特征	(9)	6.2 反应进度	(36)
1.4 状态方程式	(10)	6.3 恒压反应热和恒容反应热的关系	(38)
1.5 过程与平衡	(12)	6.4 热化学方程式	(38)
1.6 热和功	(13)	6.5 反应的标准摩尔焐变 $\Delta_r H^\circ$	(39)
§ 1.2 热力学第一定律	(14)	§ 1.7 反应焐的计算	(40)
2.1 第一定律的表述	(14)	7.1 赫斯(Hess)定律	(40)
2.2 封闭体系内热力学第一定律的数学表达式	(14)	7.2 物质的标准摩尔生成焐	(41)
2.3 内能函数	(15)	7.3 物质的标准摩尔燃烧焐	(42)
2.4 体积功的计算 可逆过程的概念	(16)	7.4 键焐	(43)
2.5 焐 H	(19)	7.5 溶解焐和稀释焐	(47)
§ 1.3 热容量 关于热的计算	(21)	§ 1.8 反应焐与温度的关系····	(49)
3.1 热平衡原理	(21)	§ 1.9 绝热反应····	(51)
3.2 热容量的定义	(21)	本章学习要求	(55)
3.3 恒容热容(C_V)和恒压热容(C_p)	(21)	参考文献	(55)
3.4 C_p 与 C_V 的关系	(22)	思考题	(55)
3.5 相变热	(23)	习题	(57)
§ 1.4 热力学第一定律对理想气体的应用	(25)	自我检查题	(63)
4.1 理想气体的内能和焐··	(25)	第二章 热力学第二定律	(66)
4.2 理想气体的绝热过程··	(27)	§ 2.1 自发过程的共同特征—不可逆	
4.3 绝热可逆过程与恒温可逆过程的比较	(29)		

性	(67)	9.3 吉布斯函数与温度的关系—吉布斯-亥姆霍兹方程式	(105)
§ 2.2 热力学第二定律	(70)	9.4 含熵偏导数	(108)
§ 2.3 卡诺循环	(72)	§ 2.10 非平衡热力学及耗散结构理论简介	(111)
3.1 卡诺循环	(72)	10.1 引言	(111)
3.2 卡诺定理	(74)	10.2 熵流和熵产生	(112)
§ 2.4 熵函数	(76)	10.3 熵平衡方程	(113)
4.1 熵的引出	(76)	本章学习要求	(115)
4.2 热力学第二定律的数学表达式—Clansius 不等式	(79)	参考文献	(115)
4.3 熵增加原理—过程方向和限度的判据	(80)	思考题	(116)
4.4 关于 $\Delta S_{\text{总}}$ 的计算原则	(81)	习题	(117)
§ 2.5 熵变的计算	(82)	自我检查题	(123)
5.1 简单 pVT 变化过程的熵变	(82)	第三章 统计热力学基础	(126)
5.2 相变化过程的熵变	(85)	§ 3.1 一些基本概念和数学准备	(127)
§ 2.6 热力学第三定律 化学反应的熵变	(88)	1.1 几率	(127)
6.1 热力学第三定律	(88)	1.2 宏观态和微观态	(128)
6.2 物质的规定熵及标准熵	(88)	1.3 统计体系的分类	(129)
6.3 化学反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$	(90)	1.4 粒子的运动形式及能级公式	(130)
§ 2.7 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	(91)	1.5 统计热力学的基本假定	(132)
7.1 亥姆霍兹函数	(92)	1.6 排列组合问题	(132)
7.2 吉布斯函数	(93)	1.7 斯特林近似公式	(133)
7.3 变化方向和平衡条件的判据	(94)	1.8 拉格朗日 (Lagrange) 乘因子法	(133)
§ 2.8 ΔG 的计算	(96)	§ 3.2 粒子体系的能量分布及微观状态数	(134)
8.1 简单状态变化过程的 ΔG	(96)	2.1 简单粒子体系	(134)
8.2 相变化过程的 ΔG	(97)	2.2 独立定位粒子体系的能量分布和微态数	(136)
8.3 化学反应的 $\Delta_r G_m$	(99)	§ 3.3 玻兹曼熵定理	(137)
§ 2.9 封闭体系的热力学关系式	(100)	3.1 熵与热力学几率的关系	(137)
9.1 组成不变的封闭体系的热力学基本公式	(100)	3.2 积分常数 C_1 和 C_2 的确定	(138)
9.2 麦克斯韦关系式及其应用	(102)	§ 3.4 玻兹曼统计	(139)
		4.1 最可几分布	(139)
		4.2 α, β 值的确定	(140)

4.3 离域粒子体系的玻兹曼公式	(142)
4.4 玻兹曼公式的其它形式	(142)
4.5 最可几分布与平衡分布	(143)
§ 3.5 配分函数	(146)
5.1 粒子配分函数	(146)
5.2 配分函数与热力学函数的关系	(147)
5.3 配分函数的分离	(148)
§ 3.6 配分函数的计算及其对热力学函数的贡献	(149)
6.1 平动配分函数	(149)
6.2 转动配分函数	(152)
6.3 振动配分函数	(155)
6.4 电子运动配分函数	(160)
6.5 核运动配分函数	(162)
6.6 粒子的全配分函数	(163)
§ 3.7 热力学定律的统计解释	(164)
7.1 热力学第一定律的统计解释	(164)
7.2 热力学第二定律的微观说明	(165)
7.3 热力学第三定律的统计解释	(166)
§ 3.8 量子统计	(167)
8.1 玻色—爱因斯坦统计	(168)
8.2 费米—狄拉克统计	(168)
8.3 三种统计的比较	(169)
本章学习要求	(170)
参考文献	(171)
思考题	(171)
习题	(172)
自我检查题	(174)
第四章 多组分体系热力学	(177)
§ 4.1 多组分体系组成的表示法	(177)

1.1 物质的量分数 x_B	(177)
1.2 质量摩尔浓度 m_B	(178)
1.3 物质的量浓度 c_B	(178)
1.4 质量分数 ω_B	(179)
§ 4.2 多组分体系中物质的偏摩尔量和化学势	(180)
2.1 偏摩尔量	(180)
2.2 偏摩尔量的集合公式	(181)
2.3 Gibbs—Duhem 公式	(182)
2.4 偏摩尔体积的求法	(183)
2.5 化学势的定义	(185)
2.6 化学势与相平衡判据	(186)
2.7 化学势与温度、压力的关系	(187)
§ 4.3 实际气体	(187)
3.1 实际气体的压缩因子和状态方程	(188)
3.2 实际气体的等温线	(191)
3.3 范德华气体等温线	(192)
3.4 对比态定律	(193)
§ 4.4 气体的化学势	(196)
4.1 理想气体的化学势	(196)
4.2 实际气体的化学势 逸度	(197)
4.3 实际气体逸度的计算	(199)
4.4 逸度和温度、压力的关系	(203)
§ 4.5 拉乌尔定律和亨利定律	(203)
5.1 Raoult 定律	(203)
5.2 Henry 定律	(204)
§ 4.6 理想的液体混合物	(207)
6.1 理想的液体混合物的定义	(207)
6.2 理想的液体混合物中各组分的化学势	(207)

6.3 理想的液体混合物的热力学性质	(208)	2.2 Gibbs 相律推导	(254)
*6.4 理想的液体混合物的微观说明	(210)	§ 5.3 单组分体系	(256)
§ 4.7 理想稀溶液	(211)	3.1 水的相图	(256)
7.1 稀溶液中溶剂的化学势	(212)	3.2 单组分体系的两相平衡—克拉贝龙方程式	(258)
7.2 稀溶液中溶质的化学势	(212)	*3.3 二级相变	(260)
7.3 Hery 常数 $K_{B(x)}$ 与温度、压力的关系	(214)	§ 5.4 二组分完全互溶体系的气—液平衡	(263)
7.4 Duhem—Margules 公式	(215)	4.1 理想液体混合物	(263)
*7.5 稀溶液的微观说明	(217)	4.2 非理想液体混合物	(265)
§ 4.8 稀溶液的依数性	(219)	4.3 精馏原理简介	(268)
8.1 溶剂的蒸汽压降低	(219)	§ 5.5 液相部分互溶和完全不互溶的二组分体系	(269)
8.2 溶剂的凝固点降低	(219)	5.1 液相部分互溶体系—液—液平衡	(269)
8.3 溶剂的沸点升高	(221)	5.2 完全不互溶的双液体系—水蒸气蒸馏	(272)
8.4 渗透压	(223)	§ 5.6 二组分固—液平衡	(273)
§ 4.9 非理想溶液	(225)	6.1 固相完全不互溶	(273)
9.1 活度的概念	(225)	6.2 固相部分互溶	(279)
9.2 非理想溶液中各组分的化学势和标准态	(225)	6.3 固相完全互溶	(280)
9.3 活度与温度、压力的关系	(228)	§ 5.7 三组分体系	(282)
9.4 活度的计算	(228)	7.1 等边三角形坐标法	(282)
*9.5 渗透系数	(233)	7.2 部分互溶的三液体体系(液—液平衡)	(284)
§ 4.10 超额函数	(234)	7.3 两盐—水体系(固—液平衡)	(288)
本章学习要求	(237)	7.4 三组分低共熔混合物的相图	(290)
参考文献	(238)	本章学习要求	(292)
思考题	(238)	参考文献	(292)
习题	(239)	思考题	(293)
自我检查题	(244)	习题	(293)
第五章 相平衡	(250)	自我检查题	(303)
§ 5.1 相、组分、自由度	(251)	第六章 化学平衡	(305)
1.1 相	(251)	§ 6.1 化学反应的方向和平衡判据	(306)
1.2 独立组分(组分)	(251)	1.1 化学反应的方向和平衡判据	(306)
1.3 自由度	(253)		
§ 5.2 相律	(253)		
2.1 多相体系平衡的一般条件			

1.2 反应过程 $G-\xi$ 曲线分析	(308)	6.2 压力对化学平衡的影响	(341)
1.3 化学反应的平衡常数及化学反应等温式	(310)	6.3 气相反应中惰性组分对化学平衡的影响	(343)
§ 6.2 平衡常数的表示式	(311)	§ 6.7 复杂反应体系的化学平衡	(346)
2.1 气相反应	(311)	7.1 同时平衡	(346)
2.2 液相反应	(314)	7.2 反应的耦合	(348)
2.3 多相化学平衡	(316)	7.3 高压下的气相反应	(350)
§ 6.3 平衡常数的实验测定及平衡组成的计算	(317)	本章学习要求	(351)
3.1 平衡常数的实验测定	(317)	参考文献	(352)
3.2 平衡组成的计算	(318)	思考题	(352)
§ 6.4 由热力学数据计算平衡常数	(320)	习题	(354)
4.1 标准摩尔生成 Gibbs 函数	(321)	自我检查题	(361)
4.2 $\Delta_r G_m^\circ$ 的计算	(322)	附录	(367)
§ 6.5 平衡常数的统计热力学计算	(326)	I. 一些物质的标准热力学函数	(367)
5.1 化学反应体系的公共能量标度	(327)	II. 中华人民共和国法定计量单位	(380)
5.2 平衡常数的统计表达式	(329)	III. 一些物理和化学的基本常数 (1986 年国际推荐值)	(383)
5.3 $\Delta_r U_m^\circ(0K)$ 的计算	(330)	IV. 常用的换算因数	(384)
5.4 平衡常数的统计计算	(332)	V. 物理化学及分子物理学中常用的量和单位	(385)
§ 6.6 各种因素对化学平衡的影响	(335)	VI. 原子量四位数表	(390)
6.1 温度对平衡常数的影响		VII. 本书采用的符号	(391)

绪 论

物理化学及主要研究课题

化学变化从本质上看,就是组成物质分子的原子或原子团重新组合形成新的物质分子的过程。化学变化过程中,分子中一些化学键被破坏形成了新的化学键,各种物质微粒的微观状态和能量也发生了变化。

观察任何化学变化就会发现,它总伴随着这种或那种物理现象,如体积或压力变化,吸收或放出热量,电阻或电导改变,特征吸收波长或吸光度改变,电池中自发化学变化产生电流或电位差等等,而物理的力、热、光、电场和磁场等的作用也会引起相关的化学变化。

人们从物理现象和化学变化间的联系入手研究化学变化的规律,逐渐形成了化学的一个分支学科——物理化学。因此,物理化学就是运用物理学的实验方法,观察和测量伴随化学反应的特征物理量的变化,并由此研究化学变化普遍规律的一门学科。

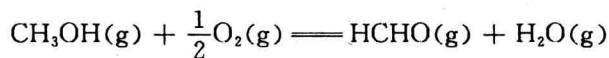
作为一门综合性学科,化学在国民经济发展中起着重要的作用。它承担着以最少的原材料,消耗最低的能量,消除对环境的污染,获得最大量的有用产品以满足社会需求这样一个大的课题。作为化学学科的一个分支,物理化学的主要任务是研究和解决以下三个方面的问题。

1. 化学变化的方向和限度

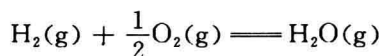
一个化学反应在指定的条件下能否向预期的方向自动进行?如能自动进行,可以进行到什么程度?外界条件如温度、压力或浓度等变化,对反应自动进行的方向和限度有什么影响?反应进行过程中能量变化的数量关系如何?我们可以从体系获得或需提供给体系多少能量?这一类有关化学反应方向及平衡问题是由物理化学中的一个分支——化学热力学研究解决。化学热力学的研究成果将为化学反应投入实际生产的可能性提供理论依据。

如化学热力学的分析表明:常温常压下石墨碳不可能自动转变为金刚石碳,由此才使人们放弃了多年来梦寐以求的“点石成金”的试验。热力学的分析还表明,常温下当压力提高到 $1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ 以上时有可能实现这一转变。事实上在获得这样高压的装置中已成功地实现了这一转变。

又如甲醇脱氢制甲醛,化学热力学的分析表明:常温常压下反应趋势很小,甲醇的转化率不到 1%。但若体系中添加适量氧气(空气),将发生甲醇部分氧化脱氢:



在同样的反应条件下，甲醇的转化率几乎达到 100%。这是因为体系中同时发生了反应



使体系中 H_2 的浓度降至极低，甲醇将不断生成甲醛。这就是目前工业上所采用的甲醇部分氧化脱氢制甲醛的生产工艺。

2. 化学反应的速率和机理

若化学反应在一定的条件下可以自动进行，那么反应的速率怎样？反应经历了什么样的详尽步骤（机理）？改变反应条件如温度、浓度及使用催化剂等，反应的速率和机理又将怎样变化？如果体系中可能同时发生几个反应，怎样控制反应条件以抑制副反应，使主反应按预期的速率进行？这类有关化学反应速率和机理的问题是由化学动力学研究解决。化学动力学的任务就是把热力学上可能发生的反应变为现实。

前面提到的甲醇部分氧化脱氢制甲醛的反应，虽然常温常压下热力学趋势很大，但放置在空气中的甲醇却难以检测到甲醛的生成。化学动力学的研究还表明，在此条件下因反应速率很低，没有实际应用价值。但若加入银催化剂，并适当提高反应温度，反应将以显著的速率进行并获得经济效益。

3. 物质结构和反应性能间的关系

不同的化学反应有不同的热力学趋势和反应速率，这显然是因为反应参与物有不同的微观结构。研究物质内部结构与反应性能间关系，不仅可以认识化学变化的本质，还可以预测在一定条件下通过化学反应，物质的结构会发生怎样的变化，生成的产物会具有什么样的特性。这样就有可能设计并合成出具有各种特殊性能的新材料、新产品。研究物质结构和反应性能间的关系由物理化学的另一个分支——物质结构承担。

物理化学的三个组成部分是在长期的科学发展过程中逐步形成的。物理化学的研究成果对于现代化学工业，如氯碱工业、合成氨工业、金属的冶炼、基本有机合成、石油化工、高分子化工以及医药、气象、环境保护等领域的发展均起着重要的指导作用。物理化学关于化学反应规律的基本原理也广泛渗透到其它的化学分支，如无机化学、分析化学、有机化学、化学工程学等学科中，对其发展起着不可忽视的作用。

随着科学和工程技术的发展，物理化学的三个组成部分在近几十年也取得较大的发展。

经典的化学热力学处理宏观的平衡态体系，它不能给出体系宏观性质与微观状态间的联系，也不能解释宏观现象的微观本质。利用物理学中的统计力学原理，处理由大量物质微粒组成的宏观平衡态体系，通过对微观量求统计平均，从而导出体系的宏观热力学性质，并对热力学定律进行微观说明，这就是联系宏观与微观的平衡态统计热力学。

经典热力学的原理可以解释不需要和外界进行物质交换和能量交换就能维持其结构体系的特征。而自然界的实际体系通常需要不断和外界进行物质和能量交换，即在非平衡和有不可逆过程的条件才能形成和维持。如生物体需时刻从外界摄取氨基酸、空气和水等，并把众多无序的小分子合成为排列有序的复杂蛋白质大分子以维持生命。从孤立体系到开放体系，从平衡态到非平衡态，热力学概念和方法的延伸和推广，逐步发展形成了非平衡态热力学及非平衡态统计热力学。在其发展和形成过程中，普里高京 (I.

Prigogine, 1917~, 比利时人)作出了重大贡献。为此曾获得 1977 年诺贝尔奖。

随着物理学、物质结构、近代仪器技术和计算机的发展,从实验手段到理论分析,对化学反应的研究已进入微观层次。利用激光和交叉分子束技术,研究分子的态-态反应,实现了在分子水平上研究化学过程,形成了微观反应动力学并进入成熟阶段。美籍华人李远哲教授因在这一领域杰出的工作获得 1986 年诺贝尔奖。近二十年来,近代表面分析技术,如俄歇、紫外及 x 光电子能谱、低能电子衍射等技术的发展,在对催化反应机理,特别在固体催化剂表面几个原子层的区域内多相催化作用机理的研究中,实现了对固体表面结构、分子吸附态及吸附物种的表征,使现代表面化学逐渐发展并趋于成熟。

物质结构中比较成熟的是原子结构和晶体结构。同样由于近年来高水平分子光谱和磁共振技术及理论的发展,对于确定分子结构,特别是大分子和复杂分子,如蛋白质分子的空间结构起了很好的推动作用。与计算机技术密切相关的计算量子化学,使分子结构参数的计算已达到很精确的程度。目前结构化学和计算量子化学的发展已渗透到化学学科的各个分支,在一些领域内已应用于分子设计、合成及预测性能的实验中。

作为一门基础理论课,在物理化学课程中,主要涉及宏观化学热力学和化学动力学的内容。结构化学另设课程开出。物理化学学科的近代发展将在专业基础课及硕士生课中开出。

物理化学的研究方法

同其它自然科学一样,物理化学学科的形成和发展过程也遵循“实践——理论——再实践”这一循环反复,不断深化,不断发展的规律,对于自然科学适用的研究方法同样也适用于物理化学。但由于学科的特殊性,物理化学还有其特定的研究方法,这就是热力学方法,统计力学方法,动力学方法和量子力学方法。

1. 热力学方法

热力学方法研究的对象是由大量物质微粒组成的宏观物质体系。它以热力学三大实验定律为基础,由实验直接可测的宏观物理量,如温度 T 、压力 p 、体积 V 和能量的改变等,并由此演绎经数学处理严格定义一系列导出热力学函数,如焓 H 、熵 S 、Gibbs 函数 G 、Helmholtz 函数 A 和化学势 μ 等来描述体系的宏观状态,或由其改变值来描述体系状态的变化规律,从而得出一定条件下体系的状态发生变化时,体系与环境交换的能量以及体系状态变化过程自动进行的方向和限度。因热力学方法是以宏观热力学函数及其改变值来表示体系的宏观状态及状态变化的规律,所以热力学方法通常又称为状态函数法,它是一种宏观的研究方法。

热力学方法建立在实验及实验定律的基础之上,数学处理严谨,因此所得的结论具有普遍性和可靠性。经典热力学方法只适用于平衡态,因体系处于平衡态,其宏观状态一定,状态函数才具有确定值。体系的状态发生改变,状态函数的改变值也是确定的。热力学方法的结论具有统计平均的意义,它代表大量物质微粒的宏观行为,因此不适用于个别粒子的个体行为。

热力学方法是一种宏观演绎的方法,它具有两个显著的特点,即不涉及物质的任何微观性质,也不涉及状态变化的机理及变化的速率。这些特点也决定了它的优点和局限

性：

用热力学方法处理平衡态问题十分简便。它不需要物质微观结构的知识，也不必考虑过程的细节，由直接可测物理量 T 、 p 、 V 和能量等的变化就可推知体系其它热力学函数 H 、 S 、 G 等的改变，而这些量的改变值只与过程的始、终态有关，而与变化的途径无关。

因热力学方法不涉及物质的微观结构和速率（即不考虑时间概念），因此它只能告诉我们，一定条件下变化能否发生和可以进行到怎样的程度，而不能告诉我们发生变化的根本原因，也不能告诉我们变化的详尽机理和变化所需的时间，即热力学方法只能帮助我们“认识现象”，而不能从微观上解释这些现象的本质及说明其内在联系。

2. 统计力学方法

统计力学方法仍然以大量物质微粒组成的宏观物质体系作为研究对象。它由单个粒子运动遵循的力学规律得出其微观运动的特征，如速度、动量、能量、频率等，并利用统计原理对其微观量求平均得出大量粒子的平均行为，从而得出体系的宏观性质以及对宏观热力学定律进行微观解释。

统计力学方法是一种微观的方法。统计力学方法的研究结果可以加深我们对宏观现象本质的认识和正确解释宏观定律，并提供了预测物质特征及过程变化特征的广泛可能性。

用统计力学方法处理问题时，还必须具备有关物质结构的知识。由于人们对物质结构的认识还在不断深化之中，目前提出的物质结构模型还需加以完善，因此统计力学方法所得的结论具有一定近似性。对于理想的简单分子体系，所得的结果较为满意，但对于复杂分子体系，特别是凝聚体系，运用统计力学方法处理还存在着困难。因此，在一些领域内，统计力学方法还不能代替经典热力学方法和实验。

3. 动力学方法

动力学方法用于处理非平衡态体系状态变化速率和机理问题。利用物理学的实验方法，对一定条件下体系中各稳定物种或中间短寿命活泼物种浓度随时间的变化进行动态监测，从而得出有关化学反应的动力学特征、反应条件对反应速率的影响及有关反应机理的信息。

动力学方法是一种动态的研究方法。所得结果的可靠性主要取决于实验测定的准确性，动力学模型的合理性及对物质结构的认识。近年来，由于实验仪器和技术的不断改进，不仅可对快速反应，如质子传递、光分解、化学异构等反应进行动力学测量，甚至可以跟踪分子反应的细节，为研究化学反应机理提供了前所未有的新信息。

4. 量子力学方法

量子力学方法是以单个粒子（分子或原子）为研究对象。通过求解单个微观粒子运动遵循的波动方程——薛定谔 (Schrödinger) 方程，得出单个粒子的运动特征。量子力学方法是一种微观的方法。

在物理化学课程有关化学热力学和动力学内容的学习中，主要运用热力学、统计力学和动力学方法，量子力学方法将在结构化学课程中采用。

物理化学课程的学习方法

作为一门基础理论学科,物理化学的内容丰富,结构严谨,近代发展很快,与其它基础学科的渗透越来越多,对其深入发展的促进作用越来越显著。作为一门重要的基础课,学好物理化学,加深对化学变化一般规律的认识,对其它化学学科的深入学习也具有重要作用。通过物理化学课程的学习,学生不仅可以掌握物理化学有关的基本理论知识和基本计算方法,科学地分析化学反应的可能性、现实性以及发生化学反应的内在原因,并从实验现象归纳、演绎为理论,再回归解释和预测现象、指导实验这一知识不断深化、完善的过程中,受到科学思维方法和进行科学研究综合能力的初步训练,使学生在善于思考、学以致用、开拓创新等方面得到提高。

如何通过物理化学课程的学习达到这样的目的?下面仅提出几点参考意见:

1. 准确理解和掌握有关的基本概念和术语

首先要弄清楚为什么要提出这些概念?这些概念和术语是如何定义的?它们之间有什么区别和联系?运用这些概念在什么条件下可以解决什么问题等等。只有真正搞清楚了这些问题才能准确无误地掌握并运用这些概念去处理实际问题。

2. 准确掌握和运用物理化学中有关定律和公式

物理化学中有关化学变化的基本规律通常是以定量的数学关系式进行表达的,这表明物理化学中对化学变化规律的描述更严格、更科学。因为越是科学的知识,定量化程度越高。学习过程中应注意掌握为了解决什么问题着手导出该公式,有关公式所涉及的物理量及其量纲,公式推导重要步骤所依据的基本实验定律、基本理论及数学方法的应用,应特别注意导出过程中所引入的近似或限制条件,最后还应掌握有关公式的物理意义,记忆公式的数学表达式。只有这样才能记得住、用得对。否则只记住公式的形式,不加分析,不分条件乱代公式,只会得出错误的结论。

3. 注重对知识系统的归纳、总结和比较

物理化学是一门知识结构十分严谨的学科,学习中应经常归纳总结。学完一章后应主动进行小结,找出节和节,节和章及章与章间的联系,使知识系统化,连贯化。还应注意分析与前继课程所学知识的联系及交叉渗透的情况。总之,学习中应不断温故知新,达到融会贯通、运用自如的境界。

4. 重视实践学习环节

学习知识的目的在于应用。在校期间,除注重实验外,做习题练习是运用知识解决实际问题的基本手段。认真完成物化习题,不仅可以加深对课堂学习的物理化学基本原理的理解,熟练准确地运用基本公式进行计算,同时对于培养自己独立思考,提高分析解决实际问题和准确运算的能力都是十分重要的。在做习题前,应先复习课堂讲授内容,解题过程中应先阐明每一步的理论依据,再代入数据计算并得出结果,解题后要进行必要的小结或讨论,对不同类型题目的解法加以比较,才能做到举一反三,收到实效。

5. 积极主动培养自学能力

学生除通过课堂讲授获取知识外,还应根据自身能力自学教学参考书,阅读教学参考文献,参加有关的专题讲座,作读书笔记或撰写小论文。目的在于启发思维、拓宽知识

面、提高独立自学能力。学生在校学习的时间很有限，自学将是学生今后获取知识的主要途径。有了一定的自学能力，才有可能较好解决离开学校后所面临的再学习问题。本书每一章末都附有参考文献供学生选择阅读。

学习方法应因人而异，以上介绍的几点仅供学生参考。相信经过自身努力，广大学生是可以学习好物理化学这门课的。