

普通高等教育“十二五”规划教材

WULI HUAXUE

物理化学



王明德 编著



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

物 理 化 学

第 2 版

王明德 编著



化学工业出版社

《物理化学》第2版在第1版的基础上修订而成，主要是对许多内容的阐述方法和技巧做了大范围的修改。内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、化学动力学基础、表面现象、电解质溶液和电化学基础。在知识点的分布和先后次序安排方面，力求突出前后内容的连贯性、系统性和严密性。在具体内容的叙述方法上力求通俗易懂。

《物理化学》第2版适合所有需要开设物理化学课程的工科专业、理科近化学专业学生使用。也适合与化学基本理论知识相关的科研工作者以及物理化学考研族参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/王明德编著. —2版. —北京: 化学工业出版社, 2015.3
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-22730-0

I. ①物… II. ①王… 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007066号

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 李 琰

责任校对: 吴 静

装帧设计: 王晓宇

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 装: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张24 $\frac{3}{4}$ 字数648千字 2015年5月北京第2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: 49.80元

版权所有 违者必究

前 言

本书第1版自2008年出版发行以来,总体使用效果较好,得到了许多使用者的赞许。与此同时,也收集到读者的诸多意见和建议。在此,首先对广大热心读者表示衷心的感谢。

众所周知,物理化学理论性较强、基本概念和知识点较多、前后知识内容联系较紧密。要学好物理化学,首先要把基本概念搞清楚。基本概念如同比赛或游戏的规则。不遵守比赛规则赛事就无法进行,不懂游戏规则游戏就没有乐趣。只有在反复咀嚼并完全领会基本概念的基础上,才会对进一步学习和掌握新知识提供有效的帮助和支持,才会把前后不同内容紧密地联系起来,才会大幅提高综合分析判断和解决实际问题的能力。为此,这次再版时在每章的结尾增加了许多思考题,以期提醒和敦促读者进行反复思考和讨论,并把许多相关的概念联系在一起进行比较,最终把所有的基本概念都搞清楚。

这次再版是结合该书在教学实践中的使用情况和效果,在大致保持第1版知识内容架构的基础上进行修改的。在系统讨论热化学的同时,不再把盖斯定律放在一个比较显赫的位置;对于等压过程的组合专门做了必要的讨论分析;去掉了化学亲和势的内容;增加了平衡常数与压力的关系;在化学反应速率部分,对基元反应概念做了适当扩充并引入了基元过程概念;在反应速率方程的建立方面,增加了非线性拟合这种全新的方法;增加了微观可逆性原理;在把非氧化还原反应设计成原电池(包括浓差电池)时,给出了一种新的简单易操作的方法,很值得参考。

文字是一种语言交流工具,但这种语言交流无声色、无表情,其交流效果与面对面的口语交流相比较逊色多了。用文字对基本概念的准确阐释是讲清楚科学原理的最基本的前提条件,是承前启后学习和掌握新知识的最基本的前提条件。与此同时,书面语言的组织结构和叙述方法会直接影响书本的可读性。结合在反复教学实践中用该书的体会以及发现的问题,这次再版时对全书内容的讲述方法和语言叙述又进行了仔细地反复斟酌和修改,以期进一步提高可读性和使用效果。

这次再版的同时,还附有一套编者精心制作的、从第一版出书就开始使用并不断修改完善的、与该书配套的完整多媒体课件,可供读者参考和使用。而且多媒体课件未加密,在遵守相关著作权法的前提下,读者在使用过程中可根据需要进行适当调整或修改。如有需要,可登录 www.cipedu.com.cn,或与本书责任编辑联系。如果可以借此改善物理化学教学效果,那便是对编者的莫大奖赏。

此书虽经作者反复修订和校对,但由于水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请广大读者给予批评指正。

编著者

2014年8月于西安交通大学

第1版前言

近十几年来,科学技术的突飞猛进尤其是互联网技术的飞速发展对人们的日常生活、生产、学习和科研不断提出许多新要求;在有限的时间里,人们需要学习和掌握的基础知识越来越多,需要开设的课程也越来越多;与此同时,为适应科技发展的要求,我国高等教育教学改革步伐也越来越快。高校需要不断合并或减少不合理的专业,并着重培养基础扎实、知识面宽、适应性强及就业门路广的新世纪复合型人才;此外,科技发展也促进了教学方法的改进,各种多媒体课件不断推陈出新,内容也日益丰富。但是,不论采用怎样的教学方法和手段,也不论其效果怎样好,都离不开体现教学内容及其基本要求的纸质知识载体——教材。物理化学是化学学科以及相关理工科专业的一门重要基础课,作为基础学科,不应拘泥于较狭窄的化学专业范围,而应满足教学改革的要求,在保证物理化学基础知识系统性的基础上,不断推出内容更丰富更具有弹性、适用范围更广的教学参考书,从而更充分地表现出物理化学对相关专业的理论指导意义。

教材是体现教学内容和基本要求的知识载体,是传授知识的基本工具,也是提高教学质量的重要保证。基于上述宗旨,本书编者将物理化学基本知识与长期教学的工作经验相融合,强调对基本理论知识的理解而淡化专业色彩;侧重于严密的逻辑思维和推理而非强识硬记;在理论联系实际和举例方面,侧重于思想方法的启迪和学习兴趣的提高,尽量避免机械式地强行灌输。书中包含大量的例题和习题(大部分习题附有参考答案),有助于读者对知识的理解和消化。书中对于超出基本要求的内容都用“*”作了标记,并对其具体内容用不同的字体印刷。这些内容在课堂教学或自学过程中,讲授与否不会对后续知识的学习和掌握产生明显的负面影响,因此使用者可根据不同情况灵活掌握。

本书是基于作者长期教学实践积累的基础上,经过反复酝酿、讨论、修改、整理后完成的。全部书稿由王明德、赵翔执笔定稿。韩世纲教授对该书初稿作了全面的审核并提出了许多宝贵意见。编者在此深表谢意。此教材以讲义的形式已连续使用了三届,编者对其中涉及的内容范围、编排次序以及叙述方法共计作了三次全方位的修订。在知识点的分布和先后次序安排方面,突出前后内容的连贯性、系统性和严密性;在对具体内容的叙述方法上,通俗易懂但不拘一格,可读性强但不影响其严密性。

此书虽经作者反复阅读和反复修订,但由于书中的公式和符号繁多,编者的水平有限,书中难免出现一些不妥之处,敬请读者给予批评指正。

编者

2008年2月于西安交通大学

目 录

绪论	1	1.8.1 标准摩尔生成焓法	30
0.1 物理化学的研究内容	1	1.8.2 标准摩尔燃烧焓法	31
0.2 课程特点与学习方法	3	1.8.3 其它方法	32
0.3 关于物理量的表示和运算	3	1.9 反应热效应与温度及压力的关系	33
0.4 SI 单位	5	1.9.1 $\Delta_r H_m$ 与压力的关系	33
第 1 章 热力学第一定律	7	1.9.2 $\Delta_r H_m$ 与温度的关系	34
1.1 基本概念	7	1.9.3 相变焓	35
1.1.1 系统与环境	7	1.10 绝热反应	38
1.1.2 热力学平衡状态	7	1.10.1 等压绝热反应	39
1.1.3 状态的描述	8	1.10.2 等容绝热反应	39
1.1.4 状态变化及其描述	8	1.11 溶解热和稀释热	40
1.1.5 状态函数及其性质	9	1.11.1 积分溶解热和积分稀释热	40
1.2 热力学第一定律	10	1.11.2 微分稀释热和微分溶解热	40
1.2.1 热和功	10	思考题	41
1.2.2 内能与第一定律的数学式	11	习题	43
1.2.3 体积功的计算	12	第 2 章 热力学第二定律	47
1.2.4 可逆过程体积功的计算	13	2.1 自发过程和平衡状态	47
1.3 等容热、等压热和焓	15	2.1.1 自发过程及其特点	47
1.3.1 等容过程	15	2.1.2 可逆过程与平衡状态	48
1.3.2 等压过程	15	2.2 卡诺原理	49
1.3.3 等温过程	16	2.2.1 卡诺热机	49
1.4 焦耳实验	17	2.2.2 卡诺原理	50
1.5 热容	18	2.3 熵概念	53
1.5.1 定义和分类	18	2.3.1 任意可逆循环的热温商	53
1.5.2 C_p 与 C_v 的关系	19	2.3.2 熵的引出	54
1.5.3 纯物质的 $C_{p,m}$ 与温度的关系	20	2.3.3 任意不可逆循环的热温商	54
1.6 热力学第一定律对理想气体的应用	21	2.3.4 熵判据	55
1.6.1 等温过程	21	2.4 熵的统计意义和规定熵	56
1.6.2 非等温过程	22	2.4.1 熵的统计意义	56
1.6.3 绝热可逆过程	22	2.4.2 热力学第三定律和纯物质的规定熵	59
* 1.6.4 多方过程	24	2.5 熵变的计算	60
1.7 热化学	25	2.5.1 简单变化	60
1.7.1 反应进度	25	2.5.2 相变化	63
1.7.2 标准摩尔反应热效应	26	2.5.3 化学反应	63
1.7.3 热化学方程式的写法	27	2.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	64
1.7.4 反应热效应的测定	28	2.6.1 亥姆霍兹函数	64
1.7.5 $Q_{p,m}$ 与 $Q_{v,m}$ 的关系	28	2.6.2 吉布斯函数	67
1.8 标准摩尔反应热效应的计算	30	2.7 热力学基本方程及其应用	68

2.7.1 热力学基本方程	69	组成	118
2.7.2 麦克斯威关系式	71	3.10 分配平衡	120
2.7.3 热力学基本方程的应用	73	3.11 稀溶液的依数性	123
思考题	80	3.11.1 蒸气压降低	123
习题	81	3.11.2 凝固点降低	124
第3章 多组分系统热力学	85	3.11.3 沸点升高	127
3.1 基本概念和组成表示法	85	3.11.4 等压过程的组合	129
3.1.1 基本概念	85	3.11.5 渗透压	130
3.1.2 组成表示法	85	思考题	132
3.2 偏摩尔量	87	习题	133
3.2.1 概念的引出	87	第4章 化学平衡	138
3.2.2 偏摩尔量的集合公式	88	4.1 化学反应的可能性与化学平衡	138
3.2.3 偏摩尔量之间的关系	89	4.2 理想气体的化学平衡	139
3.3 敞开相热力学基本方程和化学势		4.2.1 化学反应的标准平衡常数	139
概念	91	4.2.2 $K_p^\ominus$ 与 K_p 、 K_c 、 K_x 、 K_n 的	
3.3.1 敞开相热力学基本方程	91	关系	140
3.3.2 相变化和化学反应的平衡条件	92	4.2.3 影响化学平衡的因素	142
3.4 纯凝聚态物质和理想气体的化学势	95	4.3 纯凝聚态物质与理想气体之间的化学	
3.4.1 纯凝聚态物质的化学势	95	平衡	146
3.4.2 纯理想气体的化学势	96	4.3.1 平衡常数	146
3.4.3 理想气体混合物中各组分的化		4.3.2 分解压	147
学势	96	4.4 溶液中的化学平衡	148
3.5 溶液的饱和蒸气压和理想溶液	98	4.4.1 标准平衡常数	148
3.5.1 纯液体的饱和蒸气压	98	4.4.2 理想溶液中的化学平衡	149
3.5.2 溶液的饱和蒸气压	99	4.4.3 理想稀溶液中的化学平衡	149
3.5.3 理想溶液	100	4.4.4 多相反应平衡	149
3.5.4 理想溶液中各组分的化学势	101	4.5 平衡常数的计算	151
3.5.5 理想溶液混合过程中态函数的		4.5.1 标准摩尔生成吉布斯函数法	151
变化	102	4.5.2 标准嫡法	152
3.6 理想稀溶液和亨利定律	105	4.5.3 线性组合法	154
3.6.1 理想稀溶液和亨利定律	105	4.5.4 水溶液中离子的标准热力学	
3.6.2 亨利常数的物理意义	107	数据	154
3.6.3 理想稀溶液中各组分的化学势	109	4.6 平衡常数与温度的关系	156
3.6.4 使用不同浓度时溶质的化学势表		4.6.1 范特霍夫方程	156
达式	110	4.6.2 温度对平衡常数的影响	157
3.7 实际溶液中各组分的化学势	111	4.7 同时平衡	159
3.7.1 以理想溶液为参考	112	4.7.1 同时平衡	159
3.7.2 以理想稀溶液为参考	113	* 4.7.2 甲烷水蒸气转化制氢	160
3.8 活度的蒸气压测定法	114	* 4.7.3 反应的耦合	161
3.8.1 以拉乌尔定律为参考	115	* 4.8 绝热反应	162
3.8.2 以亨利定律为参考	115	* 4.9 平衡常数与压力的关系	163
* 3.8.3 不同浓标对应的活度系数不同	116	思考题	165
* 3.9 实际二组分溶液的理论分析	117	习题	166
3.9.1 吉布斯-杜亥姆公式	117	第5章 相平衡	171
3.9.2 杜亥姆-马居尔公式	117	5.1 相律	171
3.9.3 A、B二组分系统的气-液平衡		5.2 克拉佩龙方程	176

5.2.1 克拉佩龙方程	176	6.3.1 零级反应	226
5.2.2 克劳修斯-克拉佩龙方程	177	6.3.2 一级反应	227
* 5.2.3 外压对液体饱和蒸气压的影响	180	6.3.3 二级反应	229
5.3 单组分系统相图	180	6.4 速率方程的建立	232
5.4 二组分部分互溶双液系	182	6.4.1 微分法	233
5.4.1 水-苯酚相图	182	6.4.2 积分法	234
5.4.2 杠杆规则	185	6.4.3 半衰期法	235
5.5 二组分完全互溶双液系	186	6.4.4 非线性拟合法	236
5.5.1 理想溶液的压力-组成图	186	6.5 几种典型的复杂反应	237
5.5.2 理想溶液的温度-组成图	188	6.5.1 对峙反应	237
* 5.5.3 精馏原理	189	6.5.2 平行反应	239
5.5.4 A、B 二组分非理想溶液的 T-x 图	190	6.5.3 连串反应	240
5.6 二组分完全不互溶双液系	192	6.6 温度对反应速率的影响	241
5.7 二组分简单低共熔混合物系	193	6.6.1 范特霍夫经验规则	241
5.7.1 二组分简单低共熔混合物系的 T-x 图	194	6.6.2 阿累尼乌斯经验公式	242
5.7.2 热分析法绘制相图	195	6.6.3 活化能的获得	245
5.8 二组分连续互溶固溶体系统	196	6.6.4 表观活化能	245
5.8.1 固溶体的熔点介于 T_A^* 和 T_B^* 之间	196	6.7 几种反应速率的近似处理方法	246
5.8.2 具有最低熔点或最高熔点的连续 互溶固溶体	198	6.7.1 选择反应速率的控制步骤	246
5.9 二组分有限互溶固溶体系统	199	6.7.2 平衡态近似	248
5.9.1 共晶型有限互溶固溶体系统	199	6.7.3 稳定态近似	250
5.9.2 包晶型有限互溶固溶体系统	201	* 6.8 微观可逆性原理	252
5.10 形成化合物的二组分凝聚物系	203	6.9 链反应	253
5.10.1 化合物与 A、B 二组分在固态完全 不互溶	203	6.9.1 链反应	253
5.10.2 化合物与 A、B 二组分可形成有限 互溶固溶体	206	6.9.2 直链反应	255
5.11 三组分系统相图	206	6.9.3 支链反应	256
5.11.1 三角坐标系	206	思考题	257
5.11.2 部分互溶系统相图	209	习题	258
5.11.3 二固体盐-水系统	210	第 7 章 表面现象	263
思考题	212	7.1 界面张力	263
习题	214	7.1.1 界面张力	263
第 6 章 化学动力学基础	220	7.1.2 影响界面张力的因素	265
6.1 化学反应速率	220	7.2 表面热力学	266
6.1.1 反应速率的表示方法	220	7.2.1 表面热力学基本方程	266
6.1.2 反应速率的实验测定	222	7.2.2 热力学平衡条件	269
6.2 基元反应与质量作用定律	223	7.3 润湿现象	271
6.2.1 基元反应	223	7.3.1 润湿	271
6.2.2 质量作用定律	224	* 7.3.2 铺展系数和黏附功	272
6.2.3 复杂反应	225	7.4 弯曲液面下的附加压	274
6.3 具有简单级数的反应	225	7.4.1 附加压与液面曲率半径的关系	274
		7.4.2 毛细现象	275
		7.4.3 毛细现象的定量处理	276
		7.5 蒸气压和溶解度与曲率半径的关系	277
		7.5.1 饱和蒸气压与曲率半径的关系	277
		7.5.2 溶解度与溶质曲率半径的关系	279
		* 7.6 新相生成与介安状态	280

7.6.1 蒸气凝结时临界成核半径与过饱和度的关系	280	9.2 可逆电池热力学	326
7.6.2 蒸气凝结时临界成核半径与过冷度的关系	282	9.3 可逆电动势的测定	329
7.6.3 液体凝固时临界成核半径与过冷度的关系	283	9.3.1 可逆电池	329
7.6.4 过热现象	284	9.3.2 韦斯顿标准电池	329
7.7 溶液表面的吸附	285	9.3.3 可逆电池电动势的测定	330
7.7.1 吉布斯吸附公式	285	9.4 电极电势和电动势与组成的关系	331
7.7.2 溶液表面的吸附现象	288	9.4.1 标准氢电极和标准电极电势	331
7.8 表面活性剂	288	9.4.2 电极电势与氧化还原性	332
7.8.1 结构特点及其分类	288	9.4.3 能斯特公式	333
7.8.2 胶束的形成	289	9.4.4 标准电动势的测定	335
7.8.3 溶液表面吸附的兰格缪尔吸附等温式	291	9.5 原电池的设计	337
7.8.4 表面活性剂的应用	292	9.5.1 电极的分类	337
思考题	294	9.5.2 把氧化还原反应设计成原电池	340
习题	295	9.5.3 把非氧化还原反应设计成原电池	341
第8章 电解质溶液	298	9.5.4 设计浓差电池	344
8.1 法拉第定律	298	9.6 电动势测定的应用	346
8.1.1 几个基本概念	298	9.6.1 活度系数的测定	346
8.1.2 法拉第定律	299	9.6.2 测定难溶盐的溶度积常数	348
8.2 离子的迁移数	300	9.6.3 测定溶液的 pH 值	348
8.2.1 迁移数	300	9.6.4 电势滴定	350
8.2.2 离子的电迁移率	301	* 9.6.5 电势-pH 图	351
8.2.3 迁移数的测定	302	9.7 分解电压	353
8.3 电导率和离子独立运动定律	305	9.7.1 电极反应速率	353
8.3.1 电导率	305	9.7.2 分解电压	354
8.3.2 摩尔电导率	306	9.8 电极的极化	355
8.3.3 离子独立运动定律	306	9.8.1 浓差极化	356
8.4 电导率测定的应用	310	9.8.2 活化极化	356
8.4.1 测定解离度和解离平衡常数	310	9.8.3 超电势的测定	357
8.4.2 确定难溶盐的溶解度	311	9.9 电解反应	358
8.4.3 电导滴定	312	9.9.1 电极反应	358
8.5 强电解质溶液理论	313	9.9.2 金属的电沉积	359
8.5.1 溶剂的介电效应和水合作用	313	9.9.3 铝及铝合金的表面氧化	360
8.5.2 平均活度和平均活度系数	314	9.10 金属腐蚀与防护	360
8.5.3 强电解质溶液的离子互吸理论	317	9.10.1 金属腐蚀	360
8.5.4 德拜-休克尔-昂萨格电导理论	319	9.10.2 影响腐蚀速率的主要因素	362
思考题	320	9.10.3 金属防腐蚀	363
习题	321	思考题	364
第9章 电化学基础	323	习题	366
9.1 原电池和电极电势	323	附录	370
9.1.1 几种电势	323	附录 I 25℃下部分物质的标准热力学数据 ($p^{\ominus}=10^5\text{ Pa}$)	370
9.1.2 原电池的写法	324	附录 II 25℃下部分物质的标准摩尔燃烧焓 ($p^{\ominus}=10^5\text{ Pa}$)	373
9.1.3 电极反应和电池反应	325	附录 III 25℃下水溶液中部分物质的标准热力学数据	374

附录 IV	部分物质的等压摩尔热容 (单位: $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	375	$b^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	377
附录 V	部分物质的凝固点降低常数和沸点 升高常数	377	附录 VII	原子量表
附录 VI	25℃下的标准电极电势 ($p^{\ominus} = 101.325 \text{ kPa}$,		附录 VIII	希腊字母读音表
			参考文献	381
			索引	382

绪 论

随着时间的推移，在日常工作、学习和生活中，在适应大自然、与大自然和谐相处、提高生活质量等方面，人们积累的与化学相关的经验知识越来越多。但仔细想一想，如果只有堆积如山的支离破碎的经验知识，而不能用数学语言从理论高度进行归纳总结，不能用数学语言去描述千奇百怪和千变万化现象的普遍规律，理论就无从谈起，科学就无从谈起，理论指导实践就是一句空话。

物理化学实为理论化学。物理化学的英文名称是 physical chemistry，它不是 physics and chemistry。它是用物理的方法和手段从理论高度研究化学现象普遍规律的一门科学。如不论是无机化学还是有机化学，都会经常涉及物质的稳定性或者活性；不论是无机化学反应还是有机化学反应，在反应过程中都会涉及能量的变化（常以反应热效应的形式表现出来），都会涉及发生反应的可能性大小，都会涉及化学反应进行的最大限度，都会涉及反应进行的快慢……其中包括许多化学现象的基本规律。这些基本规律是开启化学知识宝库的金钥匙，是今后攻克与化学相关的新知识、探索化学新领域的基本工具。在认识和掌握这些基本规律的过程中，人们会自然而然地得到启发和训练，会使人们的思路更开阔、逻辑思维更严密。不论以后从事什么工作，这种收益都会自觉或不自觉地被利用。学习、认识和掌握这些基本规律是在化学、化工领域出类拔萃干好工作的必要条件。

物理化学是四大化学之一，是化学学科的一个重要的理论基础。在无机化学、有机化学和分析化学中学到的许多侧重于经验的基本知识的基础上，只有具备了坚实的物理化学理论基础，才容易走出从经验到经验的迷局，才能站得高看得远，才能有效地用理论指导实践，才能对具体问题的认识和理解更迅速、更深刻、更切合实际，工作上才有可能迅速取得突破性的进展与创新。

0.1 物理化学的研究内容

在无机化学和有机化学中，可以定性地了解许多物质的特性，可以接触到许多化学反应。但仅仅知道这些、仅仅能写出一些化学反应方程式是远远不够的。如



我们都知道，这个反应很容易逆向进行，甚至发生爆炸。可是该反应有无正向发生的可能呢？正向反应的条件是什么？要不要催化剂？反应的温度和压力应分别控制在多少？反应速率如何控制？有无爆炸的危险？

又如合成氨反应



这是合成氨工业的主反应。可是，在常温常压下把氢气和氮气混合就能发生反应并生成氨气吗？应把温度和压力分别控制在什么范围？在一定条件下把 3mol H_2 和 1mol N_2 放在一起，足够长时间后它们就能完全反应变成 2mol NH_3 吗？

还有许多类似的问题仅靠化学反应方程式是根本无法回答的。反应方程式的左右两边之所以用等号相连，原因是物质不能消灭也不能创生，在反应前后原子的种类和数目相等。能写出反应方程式并不等于化学反应一定就能发生，也不等于该反应只能从左到右发生而不能

从右到左发生。由此可见，仅仅知道一些反应方程式是远远不够的。

当毕业走出校门后，在实际工作中遇到的变化过程往往都比较复杂，涉及的化学反应往往是多种多样的。常需要根据已掌握的理论知识并结合实际发生的变化（现象）讨论分析变化的本质，并以化学反应方程式的形式给出最终结论，而不是认识并死记硬背别人写出来的反应方程式。与此同时，在查找文献的过程中，对于别人做过的工作中讨论分析与结论是否正确，对自己有无参考价值，我们需要用审查的眼光做出判断。由此同样可以看出，仅仅知道一些反应方程式是远远不够的。

概括起来，物理化学的研究内容主要包括以下几个方面。

(1) 化学热力学

根据物质不灭定律写出反应方程式是比较简单的，但是一个方程式所表示的反应是否在任何条件下都能发生就不一定了。另一方面，严格说来任何反应都不能进行完全，都存在化学平衡。那么，在一定条件下一个化学反应达到平衡时，反应物的转化率或者产物的产率是多少即最大反应限度是多少？反应限度受哪些因素影响？如何改变反应限度？这些问题在科研和生产实践中都是非常重要的。另外，即使上述问题都解决了，反应中的能量变化也是一个很现实的问题，这与能量的供给或综合利用、与大规模生产所需的配套设备、与生产成本、与生产安全等都密切相关。

反应的可能性、限度及能量变化都属于化学热力学的讨论范围。通过物理化学中热力学部分的学习，对这些问题都可以事先进行理论分析和定量计算，然后根据理论分析结果来决定对于一个反应是否有必要进行实验研究和验证。对于一个在实验室内能够发生的反应，根据其反应条件、根据其投入产出比来判断有无放大投产的必要。

实际上化学热力学涉及的面非常广泛。化学热力学还与相平衡、与电化学、与表面现象及胶体化学都是密切相关的，可借助化学热力学基础知识对相平衡、电化学、表面现象及胶体化学做深入细致的讨论分析。

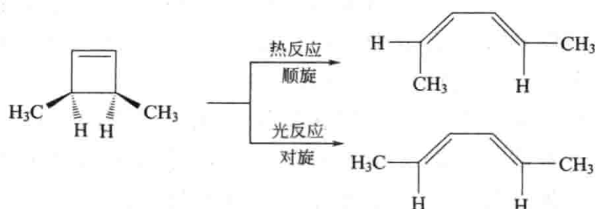
(2) 化学动力学

化学动力学主要研究化学反应速率及其影响因素。不同化学反应的反应速率差别悬殊。反应速率可以快至猛烈的燃烧、爆炸，也可以慢至岩石的风化、煤和石油的形成等等。

为何一些反应较快而另一些反应较慢？决定反应速率的根本原因是什么？一个反应从反应物到产物到底是怎样完成的？反应速率会受到哪些因素的影响？如何改变或控制一个反应的反应速率？其中存在哪些普遍规律？这些都是化学动力学将要讨论的内容。

(3) 结构化学

结构化学是物理化学的一个重要分支。结构化学主要是用量子力学方法讨论原子和分子的微观结构，从而阐明不同物质的宏观物理性质和化学性质与其微观结构的关系，并根据所需的物理化学性质指导设计新分子、合成新物质。如为什么烯烃比烷烃活泼？为什么己三烯比苯活泼？为什么红外光谱和紫外光谱可用于不同化学物质的分析测试？怎样对红外光谱和紫外光谱进行深入准确地剖析判断从而得出正确的结论？又如环丁烯衍生物在电环化反应中，为什么热反应和光反应的产物会截然不同（顺反异构）？



凡此种种，这些问题只有借助于结构化学知识才能充分认识和理解，只有借助于结构化学知识才能对未知的实验现象进行合理地预测和判断，才能正确有效地指导实践。

0.2 课程特点与学习方法

物理化学有以下特点：第一，基本概念多而且严密，公式多而且使用条件严格；第二，其内容从前到后环环相扣，而且难度逐渐加大。这些特点在与化学热力学相关的内容中表现得尤为突出。其实，作为一种科学的基本理论，这是很自然的。

了解了该课程的学习内容和上述特点之后，我们不仅要迎难而上，而且更要讲究学习方法和策略。只有这样，才有望达到事半功倍的学习效果。具体说来，在学习过程中应注意以下几个方面。

(1) 从重视基本概念做起

要学好物理化学，第一步首先要把基本概念搞清楚。基本概念如同比赛或游戏的规则。不遵守比赛规则赛事就无法进行，不懂游戏规则游戏就没有乐趣，玩游戏水平也无法提高。只有在反复咀嚼并完全领会基本概念的基础上，才会对进一步学习和掌握新知识提供有效的帮助和支持，才会把前后不同内容紧密地联系起来并相互对照和印证，才会扎扎实实地掌握学到的新知识，才会大幅提高综合分析判断和解决实际问题的能力。否则，依靠死记硬背捡到的结论和公式就会变成无水之源和无本之木，这将对讨论分析实际问题毫无帮助，甚至还会导致错误或在关键时候发生灾难性的事故。

(2) 充分理解为上策 死记硬背要不得

虽然书中引出并编号的公式很多，但其中绝大部分都是在讨论问题的过程中为了便于理解而引出的，其编号是为了便于在别处引用而给出的，真正最基本的需要牢记的公式并不很多。这如同我们充分掌握了理想气体状态方程及其中各变量的物理意义以后，实际遇到的不论是等温过程、等容过程、等压过程，还是温度、压力、体积均发生变化的过程，我们都能够灵活处理，而不必花费时间去死记理想气体的等温方程、等压方程和等容方程。所以在学习过程中，对书中的内容从前到后只要求理解即可。即课后能看懂书中学过的内容，对于书中的练习能开卷给出正确答案即可。实际上，如果真正把书中的知识都理解了并伴随课后练习的顺利完成，书中公式的主次地位也就逐渐明晰了，主要公式及其使用条件也就比较容易和自然地记住了。

(3) 多看书 多思考 多做练习

由于该课程的理论性较强，课堂讲解时在注重前后内容的系统性和连贯性这个粗线条的基础上，往往只能讲授一些重点难点，而且对于同一个问题还可以更换不同角度，采用多种与书中不同的方式方法去讲解。因此，课堂讲授内容是有限的。正因为这样，课后要及时、系统地看书复习。实际上，鉴于课堂授课的上述特点，即使把课堂讲授的内容都听懂了，课后看书也未必都能完全看懂。所以在看书过程中，要多思考、多分析、多比较、多讨论。

即使把课堂讲授的内容都听懂了，而且也把书看懂了，可是实际上对知识的掌握往往还不够扎实、缺乏灵活性，不同知识点之间的超级链接尚未建立起来。这种缺陷只有通过做练习才能被发现，问题的出现才会促使我们回头再看书、再思考、再讨论。只有反复进行消化吸收，才能达到充分理解、举一反三和融会贯通的目的。

0.3 关于物理量的表示和运算

任何物理量都是由数值和单位两部分组成的，这两部分缺一不可。否则，物理量的物理

意义就不明确,就不是物理量。如物理量 A 可以表示为

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

其中, $\{A\}$ 表示物理量 A 的数值,它是一个纯数; $[A]$ 表示物理量 A 的单位。可以把物理量 A 看成是 $\{A\}$ 与 $[A]$ 的乘积。根据上述表示式,物理量 A 的数值就可以表示为

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

把不同物理量联系在一起的关系式叫做方程式或公式。方程式可分为两种,即量方程式和数值方程式。通常作为基本理论给出的方程式都是量方程式。

如密度的表示式

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

又如理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

正因为这样,在使用方程式进行计算时也分两种不同情况。

(1) 用量方程式计算

如密度 $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\{m\} \text{kg}}{\{V\} \text{m}^3} = \{\rho\} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ①

又如理想气体的压力 $p = \frac{nRT}{V} = \frac{\{n\} \text{mol} \cdot \{R\} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \{T\} \text{K}}{\{V\} \text{m}^3} = \{p\} \text{Pa}$

用量方程式计算时,对其中的各物理量既要给出它的数值,还要给出它的单位。最终得到的结果也既有数值又有单位。

(2) 用数值方程式计算

用数值方程式计算时,方程式中只代入各个物理量的数值。

如计算密度 $\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = \frac{m/\text{kg}}{V/\text{m}^3} = \{\rho\}$ 所得结果是密度的数值

所以

$$\rho = \{\rho\} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

又如计算理想气体的压力 $p/\text{Pa} = \frac{n/\text{mol} \cdot R/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot T/\text{K}}{V/\text{m}^3} = \{p\}$

所以

$$p = \{p\} [\text{Pa}]$$

比较两种计算方法可以看出,用量方程式计算比较繁琐。用数值方程式计算虽比较简单,但是第一步的计算结果是物理量的数值,而不是一个完整的物理量,还需要通过第二步才能给出一个完整的物理量。通常为了简单,也可以在使用量方程式的过程中,不列出每个物理量的单位,而是直接给出最终结果的单位。如理想气体的压力

$$p = \frac{nRT}{V} = \underbrace{\frac{\{n\} \cdot \{R\} \cdot \{T\}}{\{V\}}}_{\text{纯数}} [p] = \{p\} [p]$$

故对于 20°C 下 4.5mol 体积为 0.1m^3 的理想气体,其压力如下

$$p = \frac{4.5 \times 8.314 \times 293}{0.1} \text{Pa} = 1.47 \times 10^5 \text{Pa}$$

这样做的前提是:要明确对于计算式中的各物理量应该代入与什么单位相对应的数值,得到的最终结果又是与什么单位相对应的数值。否则容易出错。按照国家标准,在各方程式

① 本书中,所有的物理量都用斜体字母表示,所有的单位都用正体字母表示。

中所有的物理量都要用 SI 单位（标准国际单位）。在这种情况下，最终得到的结果自然也就是 SI 单位了。

0.4 SI 单位

SI 单位（standard international unit）中规定了 7 个基本物理量的单位。这七个基本物理量及其单位如下：

长度 m(米) 质量 kg(千克) 时间 s(秒) 电流 A(安培)
温度 K(凯尔文) 物质的量 mol(摩尔) 光强度 cd(坎德拉)

用与这些 SI 单位对应的物理量计算得到的其它物理量的单位也是 SI 单位。这就是说，用这 7 个基本物理量的单位可以推导出其它所有物理量的 SI 单位。如 J（焦耳）是能量的 SI 单位、N（牛顿）是力的 SI 单位、Pa（帕斯卡）是压力的 SI 单位、 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ （摩尔每立方米）是浓度的 SI 单位……

(1) 所有的物理量都要使用 SI 单位

许多单位为 J 的物理量，当其值较大时，我们也常用 kJ 表示。但在用公式计算时（非加减计算），都必须将其化为 J。如对于阿累尼乌斯公式 $k = A e^{-E_a/RT}$ 中的活化能 E_a ，应该把以 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位的活化能数值代入，而不能把以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位的活化能数值代入。又如，对于标准平衡常数与标准摩尔反应吉布斯函数之间的关系 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 中的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ，应该把以 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位的数值代入，而不能把以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位的数值代入。同理，在式 $pV = nRT$ 中，对于压力 p 只能把以 Pa 为单位的数值代入，而不能把以 kPa、MPa、atm、mmHg 等为单位的数值代入。另外，使用 SI 单位时，气体常数为 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 单位的写法

书写各物理量的单位时，最好只用乘号“·”和负指数，而不要用除号“/”，否则容易出差错。如应把密度的单位写成 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，而不要写成 kg/m^3 ；应把摩尔熵的单位写成 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而不要写成 $\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$ 或 $\text{J}/\text{K}/\text{mol}$ 或 $\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因为这样书写时其含义模棱两可，读者可能把它理解为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，也可能把它理解为 $(\text{J}/\text{K}) \cdot \text{mol}$ 。所以书写各物理量的单位时，最好只用乘号“·”和负指数，而不要用除号，也不要把负指数与除号混用。

(3) 列表和画图

回顾已接触的大量图书资料和文献期刊，其列表中给出的数据都是纯数，绘图中的坐标刻度大多也都以纯数表示，参见表 0.1 和图 0.1。这样给出的图表简单明了。设想图表中的数据如果都带有单位 $^\circ\text{C}$ 或 Pa，就会显得繁琐累赘。但不要忘记，物理量是由其数值和单位两部分组成而缺一不可的，否则就不完整，其物理意义就不明确。结合表 0.1 和图 0.1，其图表中不带单位的数据之所以一目了然，原因是在表中物理量的名称栏以 $A/[A]$ 的形式表明了表中的数值是与什么单位相对应的该物理量的数值，在图中坐标轴的名称也是以 $A/[A]$ 的形式表明了坐标刻度的数值是与什么单位相对应的该物理量的数值。如果在表中物理量的名称栏和图中坐标轴的名称上忽视了这一点，其图表就没有多大意义了。当用绘图方式定性表示不同物理量之间的关系时，可以不给出坐标刻度，而坐标轴名称就是物理量 A 而不是该物理量的数值 $A/[A]$ ，如图 0.2 所示。

表 0.1 不同温度下水的饱和蒸气压

温度 $T/^\circ\text{C}$	0	10	20	
饱和蒸气压 p/Pa	610.5	1228	2338	

目前，按照要求我们国家所有的正式出版物（包括图书和科技期刊）不仅都要使用 SI 单位，而且对单位的写法以及列表和画图时需要填写的内容都有严格的规定，不合乎要求的即为不规范，其稿件有可能被拒绝使用。所以平时做练习时应注意这一点。

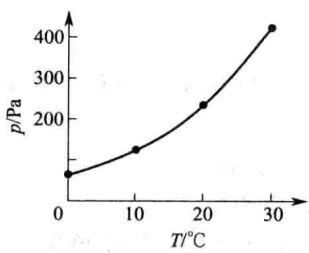


图 0.1 水的饱和蒸气压与温度的关系

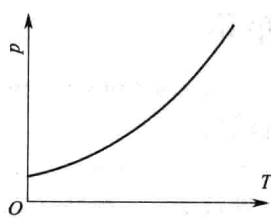


图 0.2 水的饱和蒸气压与温度的关系（定性表示）

第1章 热力学第一定律

1.1 基本概念

1.1.1 系统与环境

系统 (system) 就是被研究的对象。系统是客观世界的一部分物体，被人为用一定的界限和其它物体分开。这种界限有时候可以看得见摸得着，有时候看不见摸不着。如把空气中的氧气作为系统时，系统与环境之间的界限就看不见摸不着。

环境 (surrounding) 就是系统以外但与系统有直接或间接相互作用的其它物体。此处所说的相互作用是指物质交换 (即传质) 和能量交换 (即传能)。严格说来除了系统外，其余的整个宇宙空间都是环境，但在具体讨论问题时为了简单起见，一般只把那些与系统有明显相互作用的其它物体作为环境来考虑。环境亦称为外界。

根据系统与环境之间相互作用的不同，常把系统划分为敞开系统、封闭系统和孤立系统。

敞开系统 (open system) 是指与环境之间既有物质交换也有能量交换的系统。如烧杯里的溶液，其溶剂分子甚至还有溶质分子可以挥发跑到空气中，空气中的氧气、氮气等也可以溶解到溶液里。与此同时，烧杯里的溶液还可以与环境交换能量。

封闭系统 (closed system) 是指只与环境之间有能量交换而没有物质交换的系统。如一个出口阀门关闭的氧气罐中的氧气，一瓶未开盖的瓶装乙醇等。它们与周围环境之间只有能量交换而没有物质交换。

孤立系统 (isolated system) 是指与环境之间既无物质交换也无能量交换的系统。严格说来，没有真正的孤立系统，但是在一定条件下可以把有些系统近似当作孤立系统来处理。如带有瓶塞的热水瓶中的水，又如盛放在杜瓦瓶中的液氮等等。

本书若无明显标志或特别说明，那么所涉及到的系统都是默认的封闭系统。

在具体考察一个问题时，到底把哪部分作为系统是不受限制的。其出发点就是怎样划分系统对讨论问题方便就怎样划分。所以，面对同样一个问题，往往仁者见仁，智者见智。

1.1.2 热力学平衡状态

(1) 热力学性质

热力学性质 (thermodynamic property) 是系统的宏观物理性质和化学性质的总称。热力学性质也叫热力学变量或热力学变数。如温度、压力、体积、质量、密度、电导率、折射率、热膨胀系数等等。系统的物理化学性质不仅有宏观性质，还有微观性质，如键长、键角、偶极矩等等。系统的微观性质不是系统的热力学性质，不属于热力学的讨论范畴。

系统的热力学性质还可进一步分为容量性质和强度性质。**容量性质**是与物质的量有关并且具有加和性的热力学性质，如质量、体积、热容等。**强度性质**是与物质的量无关、不具有加和性的热力学性质，如温度、压力、密度等。通常，两个容量性质的比值是强度性质。如质量与体积之比是密度，质量与物质的量之比是摩尔质量，热容与物质的量之比是摩尔热容。