

||| 高等学校教材

物理化学

第二版

杨永华 主编

杨桦 郭玉鹏 夏宝辉 编

高等教育出版社

III 高等学校教材

物理化学

第二版

杨永华 主编

杨桦 郭玉鹏 夏宝辉 编

高等教育出版社·北京

内容简介

本书是在第一版的基础上,结合物理化学学科的发展和教学实践修订而成的。着重阐述物理化学的基本概念、基本原理和方法,并适当介绍物理化学学科的新进展。

本书共分十章:统计热力学基础、热力学第一定律及应用、热力学第二定律、热力学在多组分系统中的应用、相平衡、化学平衡、化学动力学基础、基元反应速率理论与几种特殊反应的动力学、电化学、界面现象与胶体分散系统。每章前附有基本内容与要求,每章末给出参考读物、思考题及习题。

本书可作为综合性大学、高等师范院校化学类、近化学类各专业的物理化学课程教材,也可供工科院校相关专业使用,以及有关科研和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 杨永华主编; 杨桦, 郭玉鹏, 夏宝辉编

— 2 版. — 北京: 高等教育出版社, 2017. 4

ISBN 978-7-04-047458-9

I. ①物… II. ①杨… ②杨… ③郭… ④夏… 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(2017)第 027922 号

Wuli Huaxue

策划编辑 李颖
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 李颖
责任校对 李大鹏

封面设计 李小璐
责任印制 尤静

版式设计 马敬茹

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 涿州市星河印刷有限公司
开 本 787mm × 1092mm 1/16
印 张 45.5
字 数 1120 千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2012 年 1 月第 1 版
2017 年 4 月第 2 版
印 次 2017 年 4 月第 1 次印刷
定 价 81.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 47458-00

第二版前言

第一版问世至今已有五年。在此期间,物理化学学科的发展使我们对一些重要的基本内容有了新的认识与体会,这是我们对本书进行修订的主要依据。全书的整体框架及章节安排基本上没有变动,只是对章节的内容做了适当的删节与补充。与第一版相比,篇幅略有减少。此次修订主要针对以下几方面:

1. 对一些基本问题提出了新的看法与观点,主要体现在热力学部分。例如,从热力学第一定律的适用条件出发,提出光化学反应不遵守此定律,但服从能量守恒原理;用热力学第二定律的判据审视光化学反应时,提出光化学反应不存在平衡的观点;根据热力学公式的一致性提出用总熵判据也可判断自发;从吉布斯自由能判据的内涵进行演绎可推断出自发变化的新判据;基于热力学公式的相关性和自洽性,提出界面相系统热力学基本方程的正确表达式,并得出内功(即化学功)是变化过程不可逆性度量的结论等。

2. 保留原有跟踪时代新内容的同时,增加一些物理化学学科中较活跃的新知识。如“不对称催化”“纳米粒子”等;基于大分子溶液涉及物理化学的知识较多,特增设了大分子溶液一节。

3. 个别小节前加了“*”号标记,以示所属内容(其中有些属于基本内容)对学生不做基本要求,只作为课外阅读的拓展知识。教师讲授时可根据学时和专业特点加以取舍。

4. 考虑到演算习题对学习物理化学的重要性,本次修订对第一版习题进行了精选。保留了基本的、典型的、综合性的题目,删除一些类型重复和演算之后收效不大的题目,补充了少量新的综合性题目,每章习题总量有所减少。与本书配套使用的《物理化学题解》(第二版)(高等教育出版社)也将同时出版。

5. 对每章之后的参考读物进行了删减,并适当补充了近期发表的论文与出版的著作。

本书第二版仍由杨永华执笔主编。杨桦、郭玉鹏、夏宝辉等参加了许多与编写有关的工作。

值此第二版出版之际,衷心感谢高等教育出版社鲍浩波编辑、曹瑛编辑、李颖编辑等,他们为保证本书出版的质量付出了辛勤的劳动。

限于编者水平,书中难免存在疏漏和错误之处,恳请读者批评指正。

编者

2016年10月于吉林大学

第一版前言

本书是编者在吉林大学化学学院长期教学实践中,不断总结经验,修改讲稿,精心编写而成。

本书着重阐述基本概念、基本原理和基本方法;注意理论联系实际和科学方法论的训练;适当反映物理化学学科的新进展与新成果。力求基本概念阐述清楚,基本公式分析透彻,使用条件严格准确,重要判据原理的内涵揭示深刻,便于初学者掌握和运用。叙述力求深入浅出,层次分明,条理清楚,前后呼应,融会贯通。

本书包括统计热力学、热力学、动力学、电化学、界面及胶体等部分,共计十章。在内容体系的安排上做了适当调整。为加强宏观与微观的联系,将统计热力学的内容一分为二,其原理部分放在本书的第一章,与结构化学课紧紧相接(吉林大学的结构化学课在物理化学课之前讲授),而对宏观量的求算及其变化规律的微观诠释等则视为统计原理的应用,放入后边相应章节中讲授。这种处理方法是我们在长期教学实践中总结出来的。考虑到动力学是目前物理化学学科中发展较快的一个分支,将其分成两章(动力学基础、速率理论与特殊反应)讲授。电化学这章,为讲述方便,将其安排在动力学之后。书中的小体字部分可不予讲授,供有兴趣的读者自学。

为活跃思维、开阔眼界、扩展知识面,本书每章末给出若干参考读物及思考题和习题。题目类型齐全,覆盖面广,适合不同层次读者的需要。由于有与本教材配套使用的习题解答同时出版,本书未给出习题答案。

本书全面采用国际单位制(SI)及中华人民共和国国家标准。

本书由杨永华教授执笔主编,主讲教师杨桦教授、吴凤清教授、吕慧娟教授、宋利珠教授及朱万春副教授等都不同程度地参加了编写工作。他们中有的提供编写素材;有的就教材中的难点进行了讨论;有的准备思考题、习题或提供参考资料;还有的演算习题、绘制插图、誊写打印书稿及编制附录索引等。本书实为群策群力,集体编写而成。

本书的编写和出版得到吉林大学化学学院领导和高等教育出版社的大力支持,编者表示衷心的感谢。

由于编者经验不多、学识有限,书中难免有不当乃至错误之处,诚恳欢迎同行和读者批评指正。

编者

2010年9月于吉林大学

目 录

绪论	1	4. 独立等同粒子系能级分布的微观状态数 ——等同性修正	17
§ 0-1 物理化学研究的对象及 方法	1	§ 1-6 玻耳兹曼分布定律	21
1. 化学变化的方向和限度	1	1. 最概然分布及其微观状态数 $W_{\max}$	21
2. 化学反应的速率与机理	1	* 2. 最概然分布的确定 ——拉格朗日未定乘子法	22
3. 物质的性质与其结构之间的关系	1	3. 玻耳兹曼分布公式	25
4. 宏观与微观的联系	2	4. 玻耳兹曼分布公式的讨论	25
§ 0-2 物理化学的作用	2	5. 玻耳兹曼分布公式的各种表达形式	27
§ 0-3 物理化学的学习方法	3	§ 1-7 最概然分布与平衡分布	29
1. 注重逻辑推理思维方法的训练	3	1. 最概然分布就是平衡分布	29
2. 着重理解基本概念	3	* 2. 最概然分布的概率 $\rightarrow 1$	29
3. 注意公式的物理意义和使用条件	3	§ 1-8 单粒子的配分函数及其求算	33
4. 重视演算习题	4	1. 配分函数	33
第一章 统计热力学基础	5	2. 配分函数的求算	34
§ 1-1 引言	5	* § 1-9 系综原理简介	46
1. 统计力学的目的和研究方法	5	1. 微正则系综	47
2. 统计系统的分类	6	2. 正则系综	47
3. 本章学习的内容	8	3. 巨正则系综	47
§ 1-2 微观运动状态的描述	8	参考读物	47
1. 单粒子微观运动状态的描述	9	思考题	48
2. 系统的微观运动状态的描述	10	习题	48
§ 1-3 分子的运动形式与能级公式	11	第二章 热力学第一定律及应用	51
1. 分子的运动形式	11	§ 2-1 热力学概述	51
2. 能级公式	11	§ 2-2 热力学的基本概念与热力学 第零定律	52
§ 1-4 统计力学的基本假设	14	1. 系统与环境	52
1. 等概率原理	14	2. 状态与性质	53
2. 宏观量是微观量的平均值原理	14	3. 过程与途径	55
§ 1-5 能级分布及其相应的微观状 态数	15	4. 热力学第零定律与温度	57
1. 能级分布	15	§ 2-3 热量与功	57
2. 独立可别粒子系某种能级分布的微观 状态数 W_D	16	1. 热量	57
3. 独立可别粒子系总微观状态数 Ω	17	2. 功	60

3. 可逆过程	65	2. 卡诺循环、卡诺定理	128
§ 2-4 热力学第一定律	69	§ 3-2 热力学第二定律的经典 表述	132
1. 能量守恒与转化定律	69	1. 开尔文说法(1851年)	132
2. 热力学能	70	2. 克劳修斯说法(1854年)	132
3. 热力学第一定律	71	§ 3-3 熵的概念 热力学第二定律的 表达式	133
4. 热力学第一定律应用于等容、 等压过程, 焓	73	1. 宏观变化过程的不可逆性	133
5. C_p 与 C_V 的关系	76	2. 热温商与熵函数	134
§ 2-5 热力学第一定律对理想气体 系统的应用	78	3. 克劳修斯不等式与熵增加原理	138
1. 自由膨胀——焦耳实验	78	* 4. 熵产生原理简介	142
2. 关于焦耳定律的说明	79	§ 3-4 熵变的计算	143
3. 绝热过程	81	1. 简单状态变化	144
4. 多方过程	84	2. 相变化的熵变	147
§ 2-6 热力学第一定律对实际 气体的应用	86	3. 化学反应的熵变	149
焦耳-汤姆逊效应——节流膨胀	86	§ 3-5 熵的物理意义	152
* § 2-7 热力学第一定律的统计解释 ..	90	1. 熵是系统混乱程度的度量	152
§ 2-8 热力学第一定律对化学 反应的应用——热化学	92	2. 玻耳兹曼熵公式	153
1. 化学反应的热效应	92	3. 影响熵的因素	154
2. 热化学方程式的写法	98	§ 3-6 亥姆霍兹自由能与吉布斯 自由能	155
3. 赫斯定律	100	1. 亥姆霍兹自由能(A)	156
4. 热效应的计算	100	2. 吉布斯自由能(G)	158
5. 热效应与温度的关系 ——基尔霍夫公式	107	3. 变化方向与限度的热力学判据	160
* 6. 热效应与压力的关系	111	* 4. 总熵判据与其他热力学判据的关系	163
7. 非等温反应热量的求算	111	§ 3-7 热力学基本关系式	165
* 8. 溶液中离子反应热效应的计算	113	1. 热力学基本方程	165
* 9. 溶解热与稀释热	114	2. 对应系数关系式	166
* § 2-9 敞开系统的热力学第一 定律	117	3. 麦克斯韦关系式	167
参考读物	119	§ 3-8 ΔG 的求算	170
思考题	120	1. 简单状态变化	170
习题	121	2. 相变化	171
第三章 热力学第二定律	127	3. 化学变化	172
§ 3-1 卡诺循环	128	* § 3-9 热力学量的统计表达式及与 微观结构参数的关系	176
1. 热机及效率	128	1. 独立子非定位系统	177
		2. 独立子定位系统	183
		3. 残余熵	184

4. 热力学第二定律的统计解释	186	2. 关于相律的说明	251
5. 晶体热容	187	§ 5-3 单组分系统的相平衡	252
参考读物	189	1. 克拉贝龙方程	252
思考题	190	2. 克劳修斯-克拉贝龙方程 ——蒸气压与温度的关系	253
习题	191	3. 单组分系统相图——水的相图	255
第四章 热力学在多组分系统中的 应用	196	* 4. 超临界流体及其应用	257
§ 4-1 偏摩尔量与化学势	197	* § 5-4 纯物质相变热与温度的关系 ——普朗克方程	258
1. 偏摩尔量及集合公式	197	1. 汽化热及升华热与温度的关系	259
2. 化学势	201	2. 凝聚态间的相变热与温度的关系	259
§ 4-2 混合物与溶液中组分的 化学势	206	§ 5-5 蒸气压与外压的关系	260
1. 理想气体的化学势	206	* § 5-6 二级相变	261
2. 非理想气体的化学势	207	§ 5-7 二组分系统的相平衡及 应用	263
3. 液体混合物及溶液中组分的化学势	214	1. 完全互溶的双液系	263
§ 4-3 稀溶液的依数性质	229	2. 部分互溶的双液系 杠杆规则	273
1. 凝固点降低	229	3. 完全不互溶的双液系及水蒸气 蒸馏	276
2. 沸点升高	231	4. 二组分固液系统	278
3. 渗透压	231	* § 5-8 三组分系统的相图及应用	290
* § 4-4 活度的测定	235	1. 三组分系统的组成表示法	290
1. 蒸气压法:可求溶剂或溶质的活度	235	2. 只含液相的三组分系统	292
2. 吉布斯-杜亥姆公式法	235	3. 含固相的三组分系统——水盐系统	294
3. 凝固点降低法	236	参考读物	296
4. 分配定律法	236	思考题	296
5. 渗透压法	237	习题	297
* § 4-5 超额函数	237	第六章 化学平衡	304
参考读物	239	§ 6-1 化学反应的方向与限度	304
思考题	240	1. 化学反应为什么不能进行到底	305
习题	241	2. 化学反应的摩尔吉布斯自由能 变化 $\Delta_r G_m$	307
第五章 相平衡	245	3. 化学反应等温方程式与平衡常数	307
§ 5-1 基本概念	246	§ 6-2 平衡常数的测定与平衡 转化率	311
1. 相	246	1. 平衡常数的测定	311
2. 相变化,相平衡	246	2. 平衡转化率	312
3. 相图	246	§ 6-3 各类反应系统的平衡常数及其	
4. 物种数和组分数	247		
5. 自由度	248		
§ 5-2 相律	249		
1. 相律的推导	249		

求算	312	2. 二级反应	359
1. 理想气体反应系统	312	3. 三级反应	362
2. 实际气体反应系统	314	4. 零级反应	363
3. 理想液体混合物反应系统	316	§ 7-3 反应级数的确定	364
* 4. (理想)稀溶液反应系统	317	1. 尝试法	364
5. 实际溶液中的反应系统	320	2. 图解法	364
6. 复相反应系统	320	3. 微分法	364
* § 6-4 统计热力学方法求算反应		4. 半衰期法	366
平衡常数	322	5. 孤立变量法	366
1. 由配分函数求算平衡常数	322	* § 7-4 流动系统反应动力学	371
2. 由自由能函数 $\left[-\left(\frac{G_T^\ominus - H_0^\ominus}{T}\right)\right]$ 求		1. 活塞流反应器	371
平衡常数	327	2. 全返混流反应器	372
§ 6-5 温度对平衡常数的影响	328	§ 7-5 温度对反应速率的影响	373
1. 范特霍夫方程	328	1. 温度对反应速率影响的经验规律	374
2. 范特霍夫方程的应用	330	2. 活化能的概念	374
3. 转折温度的估算	331	3. 关于阿伦尼乌斯公式的说明	376
§ 6-6 其他因素对化学平衡的		4. 活化能的实验测定及估算	378
影响	333	§ 7-6 复合反应动力学	381
1. 浓度或分压的影响	333	1. 典型复合反应	381
2. 总压对平衡的影响	333	2. 复合反应处理方法	388
3. 惰性气体对平衡的影响	335	3. 链反应	393
4. 原料比对平衡的影响	336	* § 7-7 反应机理的探索与确定	403
§ 6-7 同时平衡	337	参考读物	406
* § 6-8 生化反应标准态及吉布斯		思考题	407
自由能变化	339	习题	408
参考读物	340	第八章 基元反应速率理论与几种特殊	
思考题	341	反应的动力学	420
习题	341	§ 8-1 基元反应速率理论	420
第七章 化学动力学基础	348	1. 碰撞理论	420
§ 7-1 化学反应速率方程	349	* 2. 分子反应动态学简介	428
1. 化学反应速率及其测定	349	3. 过渡态理论	434
2. 化学反应的速率方程	351	4. 单分子反应理论	450
3. 基元反应与复合反应	351	§ 8-2 溶液中反应动力学	453
4. 反应分子数与质量作用定律	352	1. 笼效应与遭遇对	453
5. 反应级数与反应速率常数	353	2. 溶液中反应速率	454
§ 7-2 具有简单级数的反应	356	* 3. 扩散控制的反应	455
1. 一级反应	356	4. 溶剂对反应速率的影响	456
		5. 离子强度对反应速率常数的影响	

——原盐效应	457	7. 电动势产生机理	545
§ 8-3 催化反应动力学	459	8. 电极电势 φ	547
1. 催化剂与催化作用	459	9. 电动势测定的应用	558
2. 催化作用的基本特征	459	* 10. 生物电化学简介	566
3. 均相催化作用	463	§ 9-3 不可逆电极过程	568
* 4. 自动催化与化学振荡	471	* 1. 电化学反应速率与交换电流密度	568
5. 多相催化反应	472	2. 极化现象与超电势	569
§ 8-4 光化学反应	479	* 3. 电极电势对电极反应速率的影响	574
1. 光化学反应的概念	479	4. 电解及应用	578
2. 光化学基本定律	480	5. 金属的腐蚀与防护	582
3. 光化学的初级与次级过程	481	6. 化学电源简介	585
4. 量子产率	482	参考读物	590
5. 光化反应动力学	485	思考题	591
6. 光化反应与热反应比较	487	习题	591
* 7. 光化反应举例	489	第十章 界面现象与胶体分散系统	598
* 8. 激光化学	491	§ 10-1 表面自由能与表面张力	600
* § 8-5 快速反应的测定方法	494	1. 表面自由能	600
1. 阻碍流动法	494	2. 表面张力	601
2. 闪光光解法	494	3. 界面相系统的热力学基本方程	602
3. 弛豫法	495	§ 10-2 弯曲表面现象	604
参考读物	499	1. 弯曲液面下的附加压力 杨-拉普 拉斯公式	604
思考题	499	2. 弯曲液面的蒸气压 开尔文公式	607
习题	500	§ 10-3 吸附作用	612
第九章 电化学	506	1. 液-气界面吸附	612
§ 9-1 电解质溶液	507	2. 固-气界面吸附	617
1. 电解质溶液的导电性质	507	3. 固-液界面吸附	624
2. 电解质溶液的活度及活度因子	525	§ 10-4 铺展与润湿作用	626
3. 德拜-休克尔离子互吸理论及极限 公式	530	1. 润湿作用	626
§ 9-2 可逆电池电动势	532	* 2. 不溶性表面膜	628
1. 反应的吉布斯自由能变化与电池 电动势	532	§ 10-5 表面活性剂	631
2. 可逆电池	533	1. 表面活性剂的分类	631
3. 电动势的测定	534	* 2. 表面活性剂的性质	632
4. 电池的书写方式及用电动势判断 电池反应方向	535	3. 表面活性剂的作用与应用	634
5. 可逆电极的种类及电极反应	536	§ 10-6 胶体分散系统	636
6. 可逆电池热力学	539	1. 分散系统的分类	637
		2. 溶胶的制备与净化	638
		3. 溶胶的光学性质	640

4. 溶胶的动力性质	642	2. 循环公式	671
5. 溶胶的电学性质	644	3. 雅可比行列式	672
6. 溶胶的稳定性与聚沉	649	4. 排列组合公式	673
* 7. 大分子溶液	652	附录 2 常用的数学公式	673
* 8. 纳米材料简介	660	1. 微分	673
参考读物	663	2. 积分	674
思考题	664	3. 函数展成级数	674
习题	667	附录 3 国际单位制	675
附录	671	附录 4 其他表值	678
附录 1 数学基础知识	671	索引(中英文对照)	699
1. 全微分	671	主要参考书目	712

绪论

§ 0-1 物理化学研究的对象及方法

物理化学是数学、物理学及化学学科的交叉学科,属于化学学科的重要分支,是化学学科的理论基础。它是借数学、物理学中的理论和实验方法研究化学变化的基本规律。当物质发生化学变化时,必然伴有物理现象发生,物理化学就是从这些现象的联系入手,探求化学变化的基本规律。在实验方法上主要采用物理学的方法。

物理化学的基础理论包括化学热力学、统计热力学、化学动力学及结构与量子化学四大理论系统。至于热化学、电化学、催化、光化学、胶体化学及表面化学等,则是以物理化学四大理论支柱为基础的研究各自特殊规律的物理化学分支学科。

物理化学主要研究和解决以下四个方面的问题。

1. 化学变化的方向和限度

在指定的条件下,一个化学反应能否按预定的方向进行及进行到什么程度(反应限度),外界条件(温度、压力、浓度等)对反应的方向和限度(平衡位置)有何影响,反应进行时伴随的能量变化如何,研究这类问题属于化学热力学的范畴。

2. 化学反应的速率与机理

一个化学反应的速率有多大,反应究竟是怎样进行的(即反应机理),外界条件(温度、压力、浓度、催化剂等)对反应速率有何影响,如何控制反应速率、抑制副反应等,这些问题的研究属于化学动力学范畴。

半个多世纪以来,化学动力学是物理化学中发展最快的一个分支,美籍华人李远哲教授在这方面做出了重要贡献,与另两名学者获得 1986 年诺贝尔化学奖。

3. 物质的性质与其结构之间的关系

物质的内部结构决定了它的宏观性质。深入了解物质的内部结构,研究结构与性能间的关系,不仅可以深刻理解物质发生化学变化的内因,而且为合成各种新材料(复合材料、功能材料)提供理论根据。研究这类问题,则属于物理化学的另一个分支,叫做结构化学(这部分内容已独立设课)。当

今,能源、信息和材料是国民经济的三大支柱产业,而材料又是能源和信息工业技术的物质基础。

4. 宏观与微观的联系

物理化学是研究由大量粒子构成的宏观系统的宏观性质及规律,物质的宏观性质及规律与组成它们的分子性质及规律是有联系的。如何由分子的微观性质及运动规律理解并推断物质的宏观性质及规律,统计热力学就是在解决这一基本问题中建立和发展起来的一门理论学科分支,它是联系宏观与微观的桥梁。

作为自然科学一个分支学科的物理化学,其研究方法与其他学科有着共同之处,经常运用的研究方法有:归纳(由特殊到一般)和演绎(由一般到特殊)方法、模型化方法、理想化方法、假设的方法等。任何一门学科都是由感性认识出发,积累经验、归纳总结,提高到理性认识,理性认识又转过来指导实践,即遵循实践—理论—实践的认识过程。在整个认识过程中,实践是第一位的。生产实践和科学实验是各种定律、假说、理论和学说的重要依据,又是检验和修正理论的唯一标准。因此,在物理化学的研究中,应当充分重视科学实验。

基于学科本身的特殊性,物理化学还有其特殊的研究方法。这就是热力学方法、量子力学方法和统计力学方法。

热力学方法是以大量粒子组成的宏观系统为研究对象,以从实践经验中概括抽象出来的四条热力学定律为理论基础,根据实验上直接测定的宏观性质(p, V, T 等),经过归纳与演绎推理,得到一系列热力学公式与结论,进而解释或解决各种相关问题。这种方法的特点是只涉及系统变化前后的宏观性质,而不触及组成系统粒子的微观结构及变化的具体细节,这是一种从宏观到宏观,属于在同一层次内进行研究的方法。

量子力学方法则是以构成系统的粒子为研究对象,研究个别粒子运动规律、粒子结构与性能间关系的一种微观的方法。

统计力学方法也是以大量粒子组成的宏观系统为对象,但它是从组成系统粒子的微观性质(质量、半径、振动频率、转动惯量等)出发,应用概率统计的方法,解释与推算宏观系统的宏观性质与规律。这是从微观到宏观的理论方法。统计力学方法把热力学方法与量子力学方法有机地联系在一起。

上述三种方法各有特点,也各有局限性。解决问题时要全面考虑。

近几十年来,自然科学各个研究领域的迅速发展,高新技术手段的出现与应用,有力地推动了物理化学研究领域向纵深发展。其发展趋势和主要特点是,从宏观到微观,从体相到表相,从静态到动态,从平衡态向非平衡态。分子反应动力学、分子激发态光谱、表面物理化学、催化、非线性物理化学及量子化学等,则是当前物理化学研究最为活跃的前沿领域。

§ 0-2 物理化学的作用

物理化学在交叉学科的产生、国民经济的发展及化学人才的培养等方面发挥了重要的作用。

作为化学学科理论基础的物理化学,不仅为无机化学、分析化学、有机化学等分支学科提供了有力的理论支撑,而且在众多新兴交叉学科的形成中也起了重要的作用。许多交叉学科,如生

物化学、药物化学、海洋化学、地球化学、激光化学、计算化学、天体化学及金属有机化学等,无不是化学与其他学科相互影响、相互渗透和相互结合的结果,这其中物理化学扮演着重要的角色。

物理化学与国民经济的关系十分密切。早在 20 世纪初,物理化学的基本原理及研究成果在工业生产中就发挥了指导性作用。如接触法制造硫酸、合成氨及其他许多重要化学工业生产工艺流程的建立,皆与物理化学密切相关。在基本有机合成工业、石油化学工业、化学纤维工业、电化学工业、合成橡胶工业及其他国民经济部门中,物理化学研究的重要性正在日益增长。在寻找新工艺、新材料及提高效率、减少能耗、防治污染等方面,更是离不开物理化学的研究成果。今天,物理化学对人类生活与健康及生态平衡所产生的积极作用是无法估量的。

至于物理化学课程在培养化学人才中所起的作用,仅从中国科学院对招收硕士研究生考试科目的调整上即可看出。从 2003 年起,中国科学院对化学、化工、生物、材料、冶金等类专业招收硕士研究生,专业课考试科目从原来的三门减为两门,物理化学则是唯一的一门必考科目,且考试分数的设置也从原来的 100 分增至 150 分。可见物理化学的基本知识、基本原理和基本方法在本科生的培养中所起的作用是何等重要。实践表明,凡是具有较好物理化学素养的本科毕业生,其适应能力强、后劲足,只要经过较短时间的锻炼就能独立开展各种工作。

§ 0-3 物理化学的学习方法

物理化学是化学类专业的一门重要的基础课程,其基本原理被广泛地应用到其他分支学科。因而学好本课程,可以加深对无机化学、有机化学、分析化学等先行课程的理解。物理化学又是一门理论性很强的交叉学科,涉及一定的数学和物理学知识,推演出的公式很多,令初学者感到抽象难懂,普遍反映是比较难学的一门课程。为帮助读者学好物理化学,针对该课程本身的特点,提供以下几点供参考。

1. 注重逻辑推理思维方法的训练

一个人无论做什么工作,逻辑思维的能力是很重要的。这种能力的培养首先想到的是数学课程的学习,与之相比,物理化学课程更胜一筹。因为在物理化学课程中,不仅逻辑推理、推演之处比比皆是(尤其是热力学),而且在推理推导过程中常常附以一定的条件,从而使得推理过程更具有复杂性、严密性和逻辑性,所得结论更具针对性和严格性。通过本门课程的学习,初学者如能真正领会和掌握这种逻辑思维方法,可以断定,在今后的学习与工作中将受益无穷。

2. 着重理解基本概念

物理化学中的概念很多,这些概念虽然都是宏观的,但却很抽象,难以理解。只有准确理解基本概念的内涵,真正把握住它的实质,才能将所学知识融会贯通、运用自如。由于各教材对一个概念的界定都是三言两语,不便展开,初学者必须通过一定数量思考题、概念题的练习及相关习题的演算,方能理解深透,把握准确。

3. 注意公式的物理意义和使用条件

相对于其他基础课程,物理化学课程中的公式无疑是多了一些,物理化学中的公式都有一定的应用范围和使用条件。学习过程中要特别注意公式的适用范围和使用条件,不要过分地纠缠

具体的数学推导过程。

由于物理化学公式的使用条件往往是在推演过程中引入的,为便于理解和记忆公式,熟悉掌握少量重要公式的推导过程也是必要的。本课程只要求掌握一些重要的基本的公式,对一般公式及其推导,只须理解会用而不必强记。

有些物理化学公式形式完全相同,仅物理量、适用条件各异。学过之后应前后联系,互相比对,找出它们的异同。这样,只要记住一个就等于记忆一系列公式。

4. 重视演算习题

演算习题是学习物理化学课程的一个重要环节,是将课堂所学知识与实际相结合的第一步。通过演算习题,不仅能考查对所学知识的理解和运用程度,巩固书本知识,而且还能培养独立思考 and 独立解决问题的能力。况且,有些东西在课堂上是学不到的,只有通过演算习题才能掌握。

在学习中,若只是为了完成作业,盲目地照抄习题解答,将是徒劳无益的。只有亲自动手独立解题,且在思考基础上做题,在做题过程中思考,勤于动脑,反复类比,归纳总结,才能跳出题海,以不变应万变。

第一章 统计热力学基础

基本内容与要求

介绍统计热力学的一些基本概念、基本原理与方法。从能级分布的讨论引出玻耳兹曼分布,并由此引出配分函数的概念及各种配分函数的求算方法。重点是玻耳兹曼分布定律及配分函数的概念。具体要求是

- (1) 了解宏观状态、微观状态、热力学概率、能级分布、最概然分布、等概率原理等基本概念;
 - (2) 了解用拉格朗日(Lagrange)未定乘子法确定最概然分布的方法;
 - (3) 了解玻耳兹曼分布公式的物理意义及其应用;
 - (4) 掌握配分函数的概念、物理意义及能量零点选择对配分函数的影响;
 - (5) 掌握各种运动形式配分函数的求算方法;
 - (6) 了解玻色-爱因斯坦统计和费米-狄拉克统计及系综原理的大意。
-

§ 1-1 引言

1. 统计力学的目的和研究方法

至此,虽然还没有系统地学习热力学,但是在学完无机化学后,对热力学并不感到陌生,因为已经接触到一些热力学的概念、性质及热力学的规律。热力学是研究由大量粒子的集合所构成的宏观系统的宏观性质及其规律的。即它将宏观物质作为整体(不考察组成它的粒子的行为),通过实验与观察,从物质整体所表现出来的现象总结归纳出物质的宏观性质与规律(宏观性质有很多,如温度、压力、热力学函数、黏度、平衡常数、反应速率常数等)。从热力学所得到的规律对于由大量粒子所组成的宏观系统来说是具有高度普遍性与可靠性的。可是,物质是分层次的,宏观物质是由大量分子组成的,分子又由原子,原子又由电子和原子核组成……这些分子水平的微观粒子又具有各自的微观性质,如质量、电荷、转动惯量、振动频率、几何构型(分子结构)、动能、势能等。人们自然会提出这样的问题:物质的宏观性质及其规律与组成它们的分子性质及其运动规律具有什么关系?如何由

分子的性质及运动规律理解并推断物质的宏观性质及规律? 热力学本身解决不了这些问题, 统计力学就是在解决这些基本问题中建立与发展起来的一门理论学科。它的基本观点认为物质的宏观量是相应微观量的统计平均值。

对于由大量分子、原子等微观粒子组成的系统, 其中个别粒子的运动服从力学规律(经典的或量子的), 但是由于大量粒子的混乱运动, 使系统的微观运动状态瞬息万变而成为宏观上不可控制的随机事件, 因而大量粒子的集体行为出现了新的规律性——统计规律性。统计规律性可以预言在一定条件下某一时刻系统处于某一状态的概率, 统计力学就是建立在这种新规律性的基础上的。统计规律性才是决定整个系统宏观性质的主要矛盾方面, 力学规律性退居于矛盾的次要方面, 这正是从量变到质变这一规律的具体表现。

统计力学是在物质分子的微观性质和统计学原理的基础上, 运用力学定律来研究大量质点构成系统的宏观性质及规律的一门学科。因其用了力学运动规律和统计学的原理、方法, 所以叫统计力学。统计力学不一一考察个别粒子的运动, 而是用统计的方法直接推求极大数目质点运动的宏观性质。统计力学在宏观与微观之间架起了一座桥梁。

虽然热力学与统计力学都是研究宏观系统的性质的, 但是, 二者的研究方法是根本不同的。

热力学研究方法是宏观的方法, 即热力学是在大量的直接观测的基础上总结了三个基本定律(热力学第一、二、三定律)。以这些定律为基础, 结合必要的实验数据(如热容、物态方程等), 应用演绎的方法得到各种系统在热力学平衡态时的性质, 它不涉及物质的微观结构。统计力学的研究方法是微观的方法——建立模型、求平均值的方法。即统计力学是从大量分子或原子系统所具有的统计规律性出发, 运用统计的方法——求微观量统计平均值的方法。它不仅可以导出热力学的基本定律并给三大定律的内容以微观解释, 而且改变了热力学“知其然不知其所以然”的困境, 并且在对物质的微观结构做一些简化的模型假设以后, 原则上就可以求得物质的宏观性质。热力学把物质作为连续体看待, 把物质的性质用确定的连续函数表达, 并且认为在平衡态时具有完全确定的宏观参数。而从统计力学角度看, 系统的宏观性质就是其微观性质的统计平均值, 所以在任何时候这些宏观量必然有涨落。由此可知, 统计力学从更深刻的物理本质来研究热运动的规律, 从而能加深对宏观现象本质的认识, 因此它是热力学的补充和提高。

当然, 统计力学也有它的局限性, 限于人们对物质微观结构认识的程度。在统计力学中所做的简化模型只是近似地反映了客观实际, 由此出发所得到的理论结果与实验值常常不能完全符合, 特别是对分子间有强作用力的非理想系统。因此, 统计力学不能取代热力学。

2. 统计系统的分类

在统计力学和热力学中, 将被研究的对象称为系统(system), 也叫体系。将系统以外与系统密切相关的部分称为环境(surrounding)。根据系统与环境之间有无物质和能量的交换, 将系统分为以下三类:

孤立系统(isolated system): 又称隔离系统, 系统与环境间既无物质交换又无能量的交换, 这种系统的宏观约束可用 N (粒子数), U (能量), V (体积) 描述。

封闭系统(closed system): 系统与环境间没有物质的交换, 但可以有能量的交换(系统内部可以由于化学反应的存在而改变其组成)。这种系统的宏观约束可用 N , T (温度), V 描述。

敞开系统(open system): 系统与环境间既可有物质的交换又可有能量的交换。这种系统的