

高等学校“十二五”规划教材

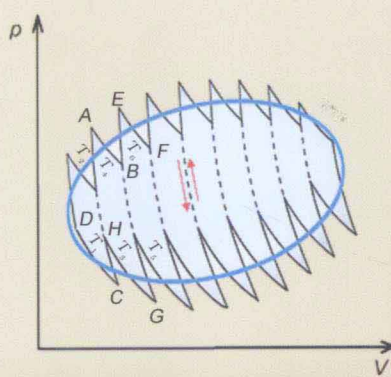
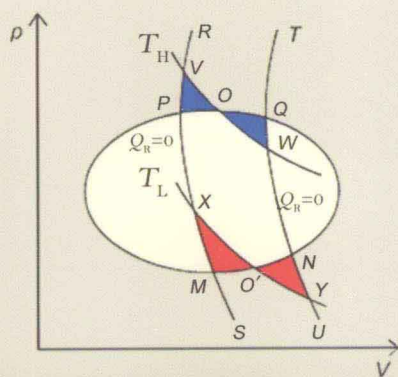
浙江省“十二五”重点建设教材

Physical Chemistry

物理化学

上

吕德义 许建帼 刘宗健 主编



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材
浙江省“十二五”重点建设教材

物 理 化 学

Physical Chemistry

(上)

吕德义 许建帼 刘宗健 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本教材是根据 2010 年教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会制定的近化学专业化学基础课教学基本要求编写而成的。全书所有物理量的符号和单位一律采用国际单位制 (SI), 专业名词则尽可能与全国自然科学名词审定委员会所公布的《化学名词》一致。

全书分上、下两册出版。上册包括气体的 pTV 关系和性质、热力学第一定律、热力学第二定律, 多组分系统热力学、化学平衡和相平衡六章; 下册包括电化学、统计热力学、界面现象、胶体化学和化学动力学五章。书中列举了众多物理化学在日常生活和科研生产中的实例, 将有助于读者对物理化学原理和定律的理解。此外, 与本书配套的含有全部习题详解的解题指南与本书同步出版。

本书可作为高等院校化工类、材料类、制药类、环境类、化学类、生化类等化学类和近化学类有关专业的教学用书, 亦可作为科研和工程技术人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学 (上)/吕德义, 许建幅, 刘宗健主编. —北京: 化学工业出版社, 2014. 1

高等学校“十二五”规划教材 浙江省“十二五”重点建设教材

ISBN 978-7-122-19181-6

I. ①物… II. ①吕…②许…③刘… 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 (2013) 第 286882 号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 刘 丹 林 媛

责任校对: 边 涛

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 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 16 $\frac{3}{4}$ 字数 410 千字 2014 年 3 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: 30.00 元

版权所有 违者必究

前言

物理化学是化学中最重要的学科之一，是探求化学变化中具有普遍性基本规律的学科。它所研究的内容普遍适用于各个化学分支的理论问题，因而成为化学化工和诸多近化学化工专业的重要专业基础课，是两个一级学科（化学和化学工程与技术）的核心骨干课程，处于承上（公共理论层次）启下（专业理论层次）的重要枢纽地位。深入理解及掌握物理化学的基本理论知识不仅对化学、化工、环境、材料、生化、制药、食品等专业类学生构建其化学化工理论知识体系具有非常重要的作用，而且对训练学生逻辑思维、提高观察和分析事物的能力、掌握获取新知识的方法至关重要。因此，物理化学课程历来深受化学、化工、环境、材料、生化、制药、食品等专业师生的重视。

本书是根据2010年教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会制定的近化学专业化学基础课教学基本要求，承浙江工业大学物理化学教研室历代先贤的经验，集全教研室老师的集体智慧，结合编者多年的教学实践和体会编著而成的。全书包括化学热力学、电化学、化学动力学、统计热力学、界面现象和胶体化学等共计11章（其中带*内容供老师选用）。鉴于结构化学在大多数工科大学单独开设，外加限于课时和篇幅，书中未包含结构化学内容。在编写过程中，我们力求简洁明了，多举日常生活中所观察到的、科研生产中所碰到的典型实例，并对其用物理化学基本知识、原理和方法进行剖析。尽可能做到：深入浅出，融抽象的定律、概念于宏观模型的形象思维之中；删繁就简，化纷繁的公式及严格的使用条件于日常现象和生产实例的解释之内，使学生在探究客观现象和解决生产实践问题的过程中，学懂、学好物理化学，从而提高观察现象，发现问题、分析问题和解决问题的能力。

全书所有物理量的符号和单位一律采用国际单位制（SI）。物理名词则尽可能与全国自然科学名词审定委员会所公布的《化学名词》一致。尽管编者作了很大努力，仍不免有疏忽之处，希望读者随时指正。

作为浙江省新世纪高等教育教学改革（物理化学课程模块化教学的改革与实践）项目的配套教材，我们在选材和内容编排上尽可能地体现近年来国内外物理化学的教学理念、教学模式的发展趋势和教学改革成功的经验。

本书得到了浙江省“十二五”重点建设教材项目的资助，化学工业出版社的编辑以及浙江工业大学教务处、化学工程学院和物理化学教研室的许多老师为本书的付梓做了大量工作，在此，感谢他们的支持和帮助。同时，还要感谢为本书的出版（打字、绘图等）付出辛勤劳动的吴仙斌、陈阳、仲淑彬、朱红娜、孙慧同学和赵晓红、黄冠花女士。

全书包括绪论共计 11 章，各章执笔人分别为浙江工业大学吕德义教授（绪论，第 2、3、4、8、9、10 章），李小年教授（第 11 章），刘宗健教授（第 5 章），唐浩东副教授（第 6 章）和衢州学院许建帼副教授（第 1、7 章），全书由吕德义教授统稿。在编写和统稿过程中，参考了国内外许多经典物理化学教材，在此，对书中被引用的教材和文献的作者表示衷心的感谢。已故老一辈化学家傅鹰教授在他所编著的《化学热力学导论》的前言中写到：“编写课本即非创作，自不得不借助于前人，编者只在安排取舍之间略抒己见而已，若此书偶有可取，主要归功于上列诸家，若有错误、点金成铁之咎责在编者”。诚哉斯言，限于编者的水平，书中欠妥之处敬请读者指正。

编者

2013 年中秋于杭州

○ 绪 论	1
0.1 物理化学的研究对象和方法	1
0.2 学习物理化学的要求及方法	2
○ 第 1 章 气体的 pVT 关系和性质	4
1.1 低压气体的经验定律	4
1.2 理想气体及状态方程	5
1.2.1 理想气体模型	5
1.2.2 理想气体状态方程	5
1.2.3 摩尔气体常数	6
1.3 理想气体混合物	7
1.3.1 混合物组成表示方法	7
1.3.2 理想气体状态方程用于理想气体混合物	8
1.3.3 道尔顿 (Dalton) 分压定律	8
1.3.4 阿马加 (Amagat) 分体积定律	9
1.4 真实气体	10
1.4.1 真实气体分子间力	10
1.4.2 真实气体的 pV_m - p 图及波义尔 (Boyle) 温度	11
1.4.3 真实气体的 p - V_m 图及气体的液化	11
1.4.4 真实气体状态方程	13
1.4.5 对应状态原理及普遍化压缩因子图	17
本章小结及基本要求	21
习题	21
○ 第 2 章 热力学第一定律	26
2.1 概论	26
2.2 基本概念	27
2.2.1 系统与环境	27
2.2.2 状态和状态函数	27
2.2.3 热力学平衡态	28
2.2.4 过程和途径	28

2.2.5 热、功和热力学能 (内能)	29
2.3 热力学第一定律	30
2.3.1 热力学第一定律	30
2.3.2 热力学第一定律数学表达式	31
2.4 膨胀功与可逆过程	31
2.4.1 功与过程	32
2.4.2 可逆过程	34
2.5 恒容热、恒压热、焓	36
2.5.1 恒容热 (Q_V)	36
2.5.2 恒压热 (Q_p) 及焓	37
2.5.3 $\Delta U = Q_V$ 和 $\Delta H = Q_p$ 关系式的热力学意义	37
2.6 理想气体热力学能和焓	38
2.7 热容及恒容或恒压变温过程 ΔU 和 ΔH 的计算	39
2.7.1 摩尔恒容热容和摩尔恒压热容的定义	39
2.7.2 $C_{V,m}$ 和 $C_{p,m}$ 的关系	40
2.7.3 $C_{p,m}$ ($C_{V,m}$) 与温度的关系	41
2.7.4 恒容或恒压变温过程 ΔU 或 ΔH 的计算	42
2.8 理想气体的绝热过程	44
2.9 实际气体的节流膨胀	47
2.9.1 焦耳-汤姆逊实验——节流膨胀及其热力学特征	47
2.9.2 焦耳-汤姆逊系数	48
2.9.3 等焓线	49
2.9.4 转化曲线	49
*2.9.5 焦耳-汤姆逊系数 (μ_{J-T}) 正、负号的热力学分析	50
2.10 相变焓	51
2.10.1 摩尔相变焓	51
2.10.2 相变过程热力学能和功	52
2.10.3 摩尔相变焓随温度变化	53
2.11 热化学	55
2.11.1 化学反应的热效应——恒压反应热效应与恒容反应热效应	55
2.11.2 反应进度	55
2.11.3 标准态、标准摩尔反应焓和热化学方程式书写	56
2.12 标准摩尔反应焓的计算	58
2.12.1 标准摩尔生成焓及由标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓	58
2.12.2 标准摩尔燃烧焓及由标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓	59
2.12.3 标准摩尔反应焓随温度变化——基希霍夫公式	60
2.13 绝热反应——非等温反应	63
本章小结及基本要求	65
习题	65

◎ 第3章 热力学第二定律

3.1 自发过程的共同特征	72
3.2 热力学第二定律	74
3.3 卡诺循环及卡诺定律	75
3.3.1 卡诺循环	75
3.3.2 热机效率	76
3.3.3 卡诺定律及其推论	77
3.4 熵的概念	79
3.4.1 可逆过程热温商及熵函数的引出	79
3.4.2 不可逆过程热温商	81
3.4.3 克劳修斯不等式——热力学第二定律数学表达式	82
3.4.4 熵增原理及熵判据	82
3.4.5 熵的物理意义	83
3.5 熵变的计算	83
3.5.1 环境熵变计算	84
3.5.2 单纯 pVT 状态变化过程熵变的计算	84
3.5.3 相变化熵变的计算	90
3.6 热力学第三定律及其化学反应熵变的计算	93
3.6.1 热力学第三定律	93
3.6.2 规定熵和标准熵	94
3.6.3 $S_m^\ominus(T)$ 的计算	94
3.6.4 计算标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$	95
3.7 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	96
3.7.1 亥姆霍兹函数及其判据	97
3.7.2 吉布斯函数及其判据	98
3.8 热力学函数间的关系	99
3.8.1 热力学函数间的关系	99
3.8.2 热力学基本方程	99
3.8.3 麦克斯韦关系式	100
3.9 ΔG (ΔA) 的计算	103
3.9.1 简单状态变化的恒温过程	103
3.9.2 理想气体恒温恒压混合	103
3.9.3 恒温恒压可逆相变过程	103
3.9.4 化学反应	105
3.9.5 简单状态变化的变温过程	107
3.9.6 ΔA 、 ΔG 随温度 T 的变化——吉布斯-亥姆霍兹方程	109
本章小结及基本要求	110
习题	111

4.1 偏摩尔量	116
4.1.1 混合物和溶液	116
4.1.2 单组分与多组分系统的区别——问题的提出	117
4.1.3 偏摩尔量的定义	118
4.1.4 偏摩尔量的集合公式	119
4.1.5 同一组分的各种偏摩尔量之间的函数关系	119
4.1.6 偏摩尔量的测定方法举例	120
4.1.7 吉布斯-杜亥姆方程	121
4.2 化学势	122
4.2.1 单相多组分系统热力学基本方程	122
4.2.2 化学势的定义	123
4.2.3 多相多组分系统热力学基本方程	124
4.2.4 化学势与温度、压力的关系	124
4.2.5 化学势判据及应用举例	125
4.3 气体及其混合物中各组分的化学势	125
4.3.1 纯理想气体化学势的表达式	126
4.3.2 理想气体混合物中任一组分化学势的表达式	126
4.3.3 纯真实气体的化学势	126
4.3.4 真实气体混合物中任一组分的化学势	127
4.4 逸度及其逸度因子	128
4.4.1 逸度及逸度因子	128
4.4.2 逸度因子的计算及普遍化逸度因子图	129
4.5 拉乌尔定律和亨利定律	132
4.5.1 拉乌尔 (Raoult) 定律	133
4.5.2 亨利 (Henry) 定律	133
4.5.3 关于拉乌尔定律和亨利定律	135
4.6 理想液态混合物中各组分的化学势	136
4.6.1 理想液态混合物的定义及其任一组分的化学势	136
4.6.2 理想液态混合物混合过程的热力学特征	137
4.7 理想稀溶液中各组分的化学势	140
4.7.1 理想稀溶液的定义	140
4.7.2 理想稀溶液中溶剂的化学势	140
4.7.3 理想稀溶液中溶质的化学势	141
4.7.4 溶质化学势表示式的应用举例——分配定律	143
4.8 稀溶液的依数性	144
4.8.1 蒸气压下降 (溶质不挥发)	145
4.8.2 沸点升高 (溶质不挥发)	145
4.8.3 凝固点下降 (析出固态为纯溶剂)	146

4.8.4 渗透压	148
4.9 非理想多组分系统中各组分的化学势	150
4.9.1 非理想液态混合物对理想液态混合物的偏差	151
4.9.2 非理想液态混合物中各组分的化学势及活度	151
4.9.3 非理想溶液中各组分的化学势及活度	152
* 4.10 吉布斯-杜亥姆方程和杜亥姆-马居耳方程及其应用	155
本章小结及基本要求	157
习题	158

◎ 第5章 化学平衡

163

5.1 摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m$ 与化学反应的方向	163
5.1.1 摩尔反应吉布斯函数与化学势的关系	163
5.1.2 摩尔反应吉布斯函数的物理意义	164
5.1.3 化学反应的方向与平衡条件	164
5.2 化学反应等温方程和标准平衡常数	164
5.2.1 化学反应等温方程	164
5.2.2 标准平衡常数的定义	165
5.2.3 标准平衡常数数值与反应方程式的书写关系	166
5.3 不同反应体系的标准平衡常数	166
5.3.1 理想气体反应	167
5.3.2 常压有纯凝聚态物质参与的理想气体反应	168
5.3.3 实际气体反应	169
5.3.4 常压下液态混合物中的化学反应	170
5.3.5 常压下液态非电解溶液中的化学反应	171
5.4 平衡常数的不同表示方法	172
5.4.1 平衡常数的不同表示方法	172
5.4.2 理想气体反应标准平衡常数 $K^\ominus$ 与其他平衡常数的关系	173
5.5 标准平衡常数 $K^\ominus$ 的计算与测定	174
5.5.1 由热力学数据求算标准平衡常数 $K^\ominus$	174
5.5.2 标准平衡常数 $K^\ominus$ 的实验测定	175
5.6 温度对标准平衡常数 $K^\ominus$ 的影响	176
5.6.1 范特霍夫方程微分式	176
5.6.2 范特霍夫方程积分式	177
5.7 其他因素对理想气体反应化学平衡的影响	178
5.7.1 压力对于理想气体反应平衡移动的影响	179
5.7.2 加入惰性组分对于理想气体反应平衡移动的影响	179
5.7.3 反应物对比对平衡移动的影响	180
本章小结及基本要求	181
习题	182

6.1 相律	187
6.1.1 基本概念	187
6.1.2 相律及相律的推导	189
6.2 克拉佩龙和克拉佩龙-克劳修斯方程	192
6.2.1 克拉佩龙方程 (任意两相平衡)	192
6.2.2 克拉佩龙-克劳修斯方程 (液-气或固-气两相平衡)	192
6.2.3 固-液或固 (s_1)-固 (s_2) 平衡	194
6.2.4 外压对蒸气压的影响	194
6.3 水的相图	195
6.3.1 水的相图	195
6.3.2 克拉佩龙及克拉佩龙-克劳修斯方程对单组分相图的应用	196
6.3.3 独立变量的改变对系统状态的影响	197
6.4 二组分理想液态混合物的气-液平衡相图	198
6.4.1 压力-液相组成图 (p - x 图)	198
6.4.2 压力-气、液相组成图 (p - x - y 相图)	199
6.4.3 温度-组成图 (T - x 相图)	200
6.4.4 杠杆规则	202
* 6.5 蒸馏 (精馏) 基本原理	204
6.6 二组分实际液体混合物的气-液平衡相图	205
6.6.1 一般正 (负) 偏差	205
6.6.2 较大正偏差	206
6.6.3 较大负偏差	207
6.6.4 科诺瓦洛夫 (Kononov) 规则	207
6.6.5 二组分实际液态混合物点、线、面的物理意义	208
6.7 二组分液态部分互溶及完全不互溶系统的气-液平衡相图	211
6.7.1 液相部分互溶系统液-液平衡 T - x 相图	211
6.7.2 液相部分互溶系统气-液平衡 T - x 相图	213
6.7.3 液相完全不互溶系统气-液平衡 (T - x) 相图及水蒸气蒸馏	215
6.8 二组分固态互不相溶系统固-液平衡相图	217
6.8.1 溶解度法绘制水-盐系统相图	218
6.8.2 热分析法绘制二组分凝聚系统相图	219
6.9 生成化合物的二组分凝聚系统相图	222
6.9.1 生成稳定化合物系统	222
6.9.2 生成不稳定化合物系统	223
6.10 二组分固态互溶系统固-液平衡相图	225
6.10.1 固态完全互溶系统	226
6.10.2 固相部分互溶系统	227
6.10.3 区域熔炼	229

* 6.11 等边三角形坐标表示法	230
* 6.12 部分互溶的三组分系统	232
6.12.1 三组分中有一对部分互溶系统	232
6.12.2 有两对部分互溶系统	232
6.12.3 有三对部分互溶系统	233
* 6.13 二盐一水三组分系统	234
6.13.1 固相是纯盐的系统	234
6.13.2 生成水合物的系统	235
6.13.3 生成复盐的系统	236
本章小结及基本要求	236
习题	237

○ 附录

243

附录 I 国际单位制	243
附录 II 希腊字母表和基本常数	244
附录 III 压力、体积和能量的单位及其换算	245
附录 IV 元素的相对原子质量表	246
附录 V 一些气体的摩尔定压热容与温度的关系	247
附录 VI 一些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	247
附录 VII 一些物质的热力学数据	248
附录 VIII 一些物质的自由能函数	254
附录 IX 水溶液中某些离子的热力学数据	255

绪 论

0.1 物理化学的研究对象和方法

自然界中物质的运动形式从低级到高级可分为：物理运动（包括机械运动、声、光、电、磁等）、化学运动和生物运动。在这些运动形式中，往往是高级运动中包含有低级运动。以化学运动为例，化学过程总是包含或伴随有物理过程。当一个化学反应发生时，往往伴随有热量的吸收或放出、体积或压力的变化、电磁效应、光效应等。反过来，在一定的条件下，温度、压力、电磁或光的照射等物理因素，也会引起或影响化学变化。例如，煤气燃烧时会放出大量的热；当接通电池正、负极时，电池中电极和电解质之间进行化学反应时伴随有电流通过；照相底片感光所引起的化学反应可使图像显现出来等。在日常生活、生产和科研中，诸如此类的例子举不胜举。人们在长期的生产实践中注意到这些物质的化学运动和物理运动之间的相互关系，并加以归纳总结，逐渐形成一门独立的学科分支——物理化学。物理化学就是从物质运动的化学现象和物理现象之间的相互联系入手，探求化学运动中具有普遍性的基本规律的一门学科。其研究方法也主要是采用物理学方法。

物理化学虽然是化学领域中一门独立的学科，但是，它并非完全独立于其他化学学科（如无机化学、分析化学、有机化学等）之外。它有别于化学中其他学科，又与其他学科有着密切的联系。无机化学、分析化学、有机化学等有着各自关注的问题和研究对象。而物理化学更侧重于研究化学运动中具有普遍性的、更本质的内在规律。正因为如此，物理化学又称为理论化学。

（1）物理化学的研究对象和内容

物理化学作为探求化学运动中具有普遍性基本规律的一门学科，其目的和任务主要是解决科学研究和生产实践向化学提出的理论问题，概括起来，主要有如下三个方面：

① 化学变化的方向和限度 具体来说，就是在给定的条件下，一个化学反应能否向指定的方向进行，如果能进行，反应能进行到什么程度；反应过程中，能量变化是多少；外界条件（温度、压力等）的变化如何影响反应进行的方向和限度。关于这些问题的研究是物理化学的一个分支——热力学研究范畴。

② 化学反应速率和机理 根据化学热力学的判断，如果一个化学反应能发生，其反应速率有多快，反应过程中，从反应物到产物经历了哪些步骤（即反应的机理是什么）；外界条件（浓度、温度、催化剂、光强度等）如何影响反应速率和反应机理。关于这一方面的研究是物理化学另一个分支——化学动力学的研究范畴。

③ 物质的宏观性质和微观结构之间的关系 物质的宏观性质从本质上讲是由物质的微观结构所决定的。要想从根本上理解物质宏观上所具有的性质和化学变化的原因以及反应机理，就必须深入物质的微观世界了解物质的内部结构。不仅如此，研究物质的宏观性质和微观结构之间的关系，还可以为制备各种具有特殊性能（如耐高温、耐低温、耐高压、耐腐

蚀、抗老化、抗辐射、吸收特定波长的电磁波等)提供方向和线索。关于物质宏观性质和微观结构之间关系的研究是物理化学又一分支——结构化学的研究范畴。

(2) 物理化学的研究方法

物理化学作为自然科学中一个独立的分支,当然遵循一般科学研究的“实践—理论—实践”的认识过程。物理化学的研究方法除了必须遵循一般科学研究的方法以外,由于研究对象的特殊性,还有其特殊的研究方法。相应于上述的研究任务,对应的物理化学研究方法分别为热力学方法、化学动力学方法、统计热力学方法和量子力学方法。

热力学方法是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(热力学能 U 、焓 H 、熵 S 等)及其变量(T 、 p 、 V)描述系统从始态到终态系统与环境之间交换的能量和系统宏观性质的变化,而不涉及变化的细节和时间。经典热力学方法只适用于平衡系统,热力学方法又称为状态函数法。

量子力学的方法是用量子力学的基本方程(薛定谔方程)求解组成系统的微观粒子之间的相互作用及其运动规律,从而指示物性与结构之间的关系。

从统计热力学角度讲,由大量粒子构成的系统的热力学宏观性质实际上是该系统众多质点微观运动状态的统计平衡结果。统计热力学方法是以大量粒子所构成的系统的微观运动状态为研究对象,以微观粒子普遍遵循的量子力学定律为基础,以统计热力学原理为工具,求解由众多粒子构成的热力学系统的统计平均值,进而解释热力学系统的宏观现象,计算相应的热力学宏观性质。统计热力学是联系物质微观结构性质及运动状态与系统宏观热力学性质的桥梁。

对于物理化学规律的理解是建立在上述热力学方法、动力学方法、量子力学方法和统计热力学方法基础上的。在本课程中,主要讨论热力学方法和动力学方法,对统计热力学方法亦作初步介绍。限于篇幅和课时,量子力学方法就不在本课程中讨论。至于统计热力学方法中涉及到的量子力学结论,在本课程中采用拿来主义,直接引用。

0.2 学习物理化学的要求及方法

现代社会,知识以几何级数的方式加速增长。知识体系的更新周期越来越快。如果一个知识体系中 20% 的知识被刷新为一个更新周期的话,知识体系的更新周期由 19 世纪每 50 年更新一次,60 年前每 15 年更新一次,到 20 世纪 90 年代后则缩短到 3~4 年更新一次。不仅如此,知识综合化的趋势也在加强。传统界限分明的数学、经济、计算机、化学、物理、生物等学科相互渗透、交叉,产生了诸如数学物理、生物物理、生物化学、材料物理、材料化学、数量经济学、航天生物学等由原来两门乃至几门传统学科综合、交叉在一起的新学科。所有这些表明大学乃至日后硕士、博士期间的学习不可能储备日后工作所需要的全部知识。因此,不论是从事教育事业的老师还是以学习为主的学生都必须重视这一问题,即不仅要通过每门课程的学习获取一定的知识,更重要的是培养获取知识的能力。而大学期间的四年时间正是培养这种能力的绝佳时机。通过各门课程和各个教学环节逐步提高认识、分析、条理、归纳水平,培养获取新知识的能力。作为化学、化工相关专业的学生,通过物理化学课程的学习,正是培养获取新知识能力的最好途径。物理化学是一门逻辑性很强的学科,其中的许多定律(如热力学第一、二、三定律等)、定理、公式等就是通过对日常生活、生产中的现象和科学实验结果进行分析、梳理和归纳得到的。因此,物理化学是一门很

好的提高分析、梳理、归纳水平和获取新知识能力的课程。更具体地讲，就是在物理化学的学习过程中，应当培养一种理论思维的能力，或者说是用物理化学的观点和方法来观察、分析化学中一切问题的能力；也即是“要用热力学方法分析其有无可能，用动力学的方法分析其能否实现，用分子和原子内部结构的观点分析其内在的原因”。这种能力的培养和获得，非物理化学课程的学习不可，是其他课程所不能取代的。

因此，如何学好物理化学这门课程，除了一般课程学习中行之有效的方法之外，针对物理化学课程的特点，如下几点可供参考。

① 物理化学是一门逻辑性很强的学科。在贯穿整个物理化学的学习过程中，要注意逻辑推理的思维方法。在进行逻辑推理过程中，时刻都不要忘记前提（在物理化学中就是假设和条件），逻辑推理的前提与逻辑推理的过程和结果是“皮”与“毛”的关系。

② 做到课前预习、课后复习、培养自学能力。通过课前的预习，知道哪里不懂、哪里是难点，有利于抓住老师讲课的重点，提高课堂听课效率；课后复习，温故而知新，在课后复习、整理笔记的过程中，温习老师课堂的讲解，能进一步加深对物理化学定律、概念、公式等的理解。

③ 自己动手推导公式。在课后的复习过程中，要注意自己动手推导公式。物理化学不但公式多，而且每个公式都有其特定的使用范围和条件，这些条件往往不止一条，有的多达三四条，甚至五六条，仅凭听课和课后复习，不亲自推导，要记住物理化学中许多公式及其使用范围和条件是很困难的，这也是物理化学难学的原因之一。解决这一问题的最有效方法就是自己亲自动手推导公式。在推导公式的过程中，每一步所需要的假设、条件就自然产生了，最终所得的公式的使用范围和限制条件也就自然而然明确了。此外，通过推导公式，还能有效培养自己的逻辑思维能力。

④ 每学完一章，要进行归纳、总结，列出本章所学的内容、定理、定律、公式及其使用条件。通过归纳，使本章所学的内容条理分明，重点、难点一目了然。养成对所学的内容进行梳理、归纳的习惯定会使你受益终生。

⑤ 多做习题。学习物理化学的目的在于运用它，而做习题是将所学的物理化学知识联系实际的第一步。物理化学中的许多定理、定律、公式及其使用范围和条件，只有通过解题才能加以领会。

⑥ 学习中要熟悉和掌握物理化学处理问题的方法——热力学方法，亦曰“状态函数法”。

⑦ 勤于观察、思考。其实只要用心去观察、思考日常见到的自然现象和周围生活中所接触到的事物，并试着用物理化学的观点、方法去理解、分析它，你就会觉得物理化学并不是那么抽象，只有公式和定律，而会体会到物理化学无处不在。当你用物理化学的方法探明了那些现象和事物的深层原因时，那种内心的愉悦和成就感一定会使你喜欢上物理化学。

第 1 章

气体的 pVT 关系和性质

物质的聚集状态一般有三种，即气体、液体、固体，分别用符号 g 、 l 、 s 表示。在特殊的条件下物质还会呈现等离子体、超临界流体、超导体、液晶等状态。对于纯物质，通常只有一种气体和液体，在少数情况下，有两种液体，如液氦 I 和液氦 II，但常常可以有不只一种固体，如固体碳可有无定形、石墨、金刚石、碳 60、碳 70 等状态；硫有单斜晶体和正交晶体；固体水有 6 种不同晶型； SiO_2 、 Al_2O_3 等固体也可呈现不同的晶型。气体与液体的共同点是可流动性，因此称为流体；液体和固体的共同性是分子间空隙小，则其压缩性小，故称为凝聚态。

决定物质聚集状态的因素有两种：一是分子的热运动，主要是平动、振动和转动，它们是分子无序运动的起因；二是分子间的力，主要是范德华（van der Waals）力和化学键力。它们使分子间保持一定的距离，使分子趋向有序排列。这两个因素所起作用相对大小，取决于内、外两个方面：其一是内因，即物质本身的结构和化学性质；其二是外因，主要是环境的温度、压力。对于气体，温度升高，分子热运动剧烈程度大，促其离散；压力升高，分子间距离减小，范德华力增大，促其靠拢。对于液体、固体，上述 2 种外因虽有影响，但影响不大。气体、液体、固体三种不同聚集态的差别主要在于分子间的距离不同，从而表现出不同的物理性质。

三种状态中，结构最简单的是气体，最复杂的为液体。无论物质处于哪种聚集平衡状态，都会表现出许多宏观性质，如压力 p 、体积 V 、温度 T 、密度 ρ 、热力学能 U 等。众多宏观性质中， p 、 V 、 T 三者物理意义明确，又易直接测量，是最基本的性质。对于一定量的纯物质，只要 p 、 V 、 T 三者中任意确定两个后，第三个量即随之确定。此时就说物质处于一定的状态。处于一定状态的物质，各种宏观性质都有其确定的值和确定的关系。联系 p 、 V 、 T 之间关系的方程称为状态方程。状态方程的建立常成为研究物质其他性质的基础。改变温度和压力时，气体的体积变化较大，而凝聚态改变较小，因此一般的物理化学中只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，通常把气体分为理想气体和真实气体分别讨论。

1.1 低压气体的经验定律

在 17 世纪至 19 世纪，一些物理学家对低压下（ $p < 1\text{MPa}$ ）的真实气体的 p 、 V 、 T 进行了大量的实验测量，并总结归纳出三个重要的结论。

(1) 波义尔（Boyle Robert, 1662）定律

在物质的量和温度恒定条件下，气体的体积与压力成反比，即

$$pV = \text{常数} (n, T \text{ 一定}) \quad (1-1)$$

(2) 盖-吕萨克 (Gay J-Lussac J, 1808) 定律

在物质的量和压力恒定条件下, 气体的体积与热力学温度成正比, 即

$$V/T = \text{常数} (n, p \text{ 一定}) \quad (1-2)$$

(3) 阿伏加德罗 (Avogadro A, 1811) 定律

在相同的温度和压力条件下, 1mol 任何气体占有相同体积, 即

$$V/n = \text{常数} (T, p \text{ 一定}) \quad (1-3)$$

这三条定律纯属经验定律, 它是依据大量实验结果总结归纳而得到的。由于当时一方面研究的是低压下的气体, 另一方面实验的精度也不是很高, 因此, 这三条定律只能适用低压下的气体。

1.2 理想气体及状态方程

1.2.1 理想气体模型

分子之间无相互作用力、分子本身不占有体积的气体称为理想气体。事实上, 真正的理想气体是不存在的, 是一种假想的气体, 实际气体在压力趋于零的极限情况下可看作理想气体。

1.2.2 理想气体状态方程

对于物质的量一定的体系, 联系 p 、 V 、 T 三者关系的方程称为状态方程。对于低压气体, 将上述三条低压气体经验定律结合起来, 即可得出其状态方程。

设一定量的某种气体从始态 p_1 、 V_1 、 T_1 变化到

终态 p_2 、 V_2 、 T_2 分两步进行, 如图 1-1 所示, 第 (1) 步系统保持温度不变, 只改变压力, 由 p_1 、 V_1 、 T_1 变化到 p_2 、 V'_2 、 T_1 。根据波义尔定律, 得:

$$p_1 V_1 = p_2 V'_2$$

第 (2) 步系统保持压力不变, 只改变温度, 由 p_2 、 V'_2 、 T_1 变化到 p_2 、 V_2 、 T_2 , 根据盖-吕萨克定律, 得:

$$\frac{V'_2}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

两式消去 V'_2 , 得:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1-4)$$

由于始态和终态是任意指定的, 所以式(1-4) 可写成一般式:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \dots = C \text{ 或 } pV = CT$$

式中, C 为常数, 如取气体物质的量为 1mol, 体积 V 为摩尔体积 V_m , 则常数 C 用 R 表示, 则得:

$$pV_m = RT \quad (1-5)$$

如取气体物质的量为 n mol, 则体积 $V = nV_m$, 式(1-5) 可写成:

$$pV = nRT \quad (1-6)$$

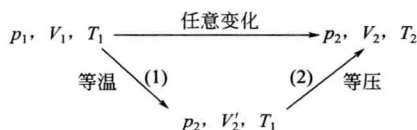


图 1-1 气体的状态变化