

高等学校“十二五”规划教材

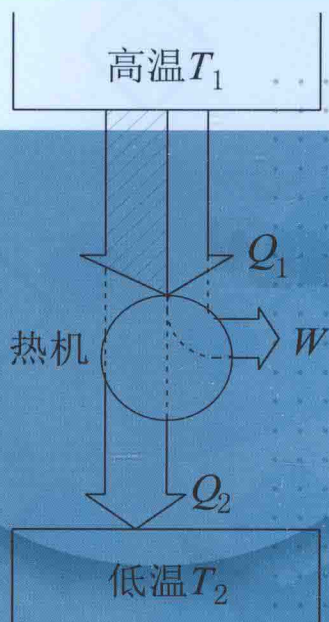
Physical Chemistry

物理化学 (上)

刘建兰 李冀蜀

郭会明 韩明娟

主编



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

物理化学

(上)

刘建兰 李冀蜀 主编
郭会明 韩明娟



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对物理化学的基本概念和基本理论进行重点阐述的同时,及时引入相应的例题讲解,便于读者加深对所学概念和理论的理解。本书既介绍了对物理化学发展作出过重要贡献的科学家生平,又引入了与学科发展趋势相关的前沿内容,拓展了教材的知识面。全书严格遵循国家标准及 ISO 国际标准的规定,采用 SI 制单位对物理量进行表示与运算。

全书分上、下两册出版,上册包括气体的性质与液化、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、量子力学概论、统计热力学初步七章。下册包括相平衡、电解质溶液、电化学平衡、电解池与极化作用、化学反应动力学、界面化学、胶体分散系统与高分子溶液七章。与本书配套制作的有学习指导,多媒体课件,视频公开课等。

本书既可作为化学化工类、材料类、制药类、食品与轻化工类、环境类等相关专业的物理化学课程教材,也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)/刘建兰,李冀蜀等主编. —北京:化学工业出版社, 2013. 12

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-19051-2

I. ①物… II. ①刘…②李… 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 276625 号

责任编辑:宋林青
责任校对:徐贞珍

文字编辑:林媛
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 17½ 字数 429 千字 2013 年 12 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: 32.00 元

版权所有 违者必究

序

Foreword

物理化学常被称为理论化学,包含化学热力学、化学动力学、量子力学和统计力学四大分支,是化学中最重要的基础学科。物理化学也是化工类、材料类、制药类、食品与轻化类、环境类等相关工科专业学生必修的一门基础理论课程,教学中除了要求学生掌握物理化学的基本知识外,更重要的是培养学生学会物理化学的科学思维方法、获得解决实际问题的能力。

刘建兰教授长期从事物理化学教学工作,通熟经典物理化学教材,潜心研究教学内容和教学方法,积累了丰富的教学经验,形成了鲜明的教学风格,所开设的物理化学课是南京工业大学学生最喜欢的课程之一,常因其他班学生“蹭课”而使教室“爆满”。因教学效果显著,获得过学校“首届学生最喜爱的老师”、“师德十佳”等多项荣誉。他汲取大量物理化学教材和教改论文之精华,将自己多年的体会与心得融入到本教材的编写中,在保持传统经典教材优点的同时,具有自身鲜明特色和独到见解。

第一,教材在绪论中对化学发展简史和物理化学的建立与发展作了简要的介绍,还重点归纳、推介了本课程的学习方法,这对于学生了解和学习前人的工作方法、激发学生的学习兴趣 and 求知欲望,增加教材的趣味性和可读性等是十分有益的。这也是本教材的一大特色。

第二,教材在内容安排上层次分明、条理清晰。例如,第一章气体的性质与液化中,由低压下气体的性质直到对应状态原理,简洁、明了地串联成了本章内容;第二章热力学第一定律和第三章热力学第二定律,是物理化学中读者普遍感到最难学的内容,书中以七个热力学函数为一条主线、同时以每一个函数在“单纯 pVT 变化、相变化和化学反应”三大问题中的应用为另一条主线展开介绍,起到了提纲挈领、删繁就简、化难为易的效果。

第三,教材系统性强、逻辑严密、论述严谨、重点突出,强调基本概念和基本原理的重要性;同时,力求语言上生动精辟、简明扼要、通俗易懂,使读者容易理解和接受。精心挑选有代表性的例题,剖析解题思路,规范解题过程,尽可能用最贴近现实的例子,解读深奥的理论。例如,在热力学第一定律和第二定律中,相变问题中涉及 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 的计算,书中始终以大家熟悉的“水”为例展开讨论,简便易懂,令人耳目一新。

本教材既能博采众家之长,又能亮出自己特色,是一本雅俗共赏的好教材。相信您读过该书后,一定会获益匪浅。

陆小华

2013-12-18

前言

Preface

物理化学是以物理的原理和实验技术为基础, 探求化学变化中最基本规律的一门学科, 是所有化学学科的理论基础。物理化学课程是化学化工类、材料类、制药类、食品与轻化类、环境类等相关专业最重要的基础理论课之一。物理化学概念抽象、理论性强、公式繁多, 是读者普遍感到难学的一门课程。

根据教育部高等学校化学与化工教学指导委员会关于化工类、材料类及化学类专业化学教学基本内容的要求, 编者结合长期从事物理化学教学的经验与心得, 编写了本教材。编写过程中, 所有物理量的符号和单位, 都严格遵循国家标准和 ISO 国际标准, 对物理化学的基本概念和基本原理的阐述做到准、精、易; 在内容安排上从易到难, 力求兼顾条理性、逻辑性、严谨性、连贯性和系统性。在绪论部分, 编入了化学发展简史和物理化学的建立与发展过程; 对重要的科学家介绍了生平, 这些可以使历史得以传承, 拓展读者的知识面。为使读者及时消化所学理论知识, 提升读者运用理论解决问题的能力, 教材精选了例题和相对应的习题。同时, 为了帮助读者归纳、总结所学内容, 在各章结尾部分都给出了“学习基本要求”。

本教材分上、下两册, 共 14 章。参加本教材编写工作的有南京工业大学刘建兰 (绪论、第 1、2、3、4、12 章), 邱安定 (第 5 章), 李冀蜀 (第 6、7 章), 王强 (第 8 章), 郭会明 (第 9、10、11 章), 韩明娟 (第 13 章), 吴雅静 (第 14 章)。本教材全文由刘建兰统稿。

本教材编写过程中, 参考了国内外许多优秀的教材和期刊, 获益匪浅; 同时, 南京工业大学鲁新宇等老师为本教材的出版提出了宝贵的建议和意见, 编者在此谨表由衷的感谢。

限于编者的水平和学识, 书中疏漏、不当之处在所难免, 敬请同行诸家及广大读者给予指正, 便于再版时改正。

编者

2013 年 10 月于南京

目录

Contents

◎ 绪 论

1

0.1 化学发展史概述	1
0.2 物理化学的建立与发展	3
0.3 研究物理化学的目的和研究内容	4
0.4 物理化学中物理量的运算规则	5
0.5 物理化学课程的学习方法	7

◎ 第1章 气体的性质与液化

9

1.1 理想气体状态方程	9
1.1.1 低压下气体 pVT 变化过程的经验定律	10
1.1.2 理想气体状态方程的导出	11
1.1.3 理想气体模型与概念	12
1.1.4 摩尔气体常数	14
1.2 理想气体混合物性质	15
1.2.1 混合物组成	15
1.2.2 理想气体状态方程在理想气体混合物中的应用	16
1.2.3 道尔顿分压定律	17
1.2.4 阿马加定律	18
1.3 实际气体状态方程	18
1.3.1 实际气体的 pV_m-p 图与波义尔温度	19
1.3.2 范德华方程	20
1.3.3 维里方程	23
1.3.4 其他重要的状态方程	24
1.3.5 普遍化的实际气体状态方程	24
1.4 实际气体的等温曲线与液化	25
1.4.1 液体的饱和蒸气压	25
1.4.2 实际气体的等温曲线与液化	27
1.4.3 临界参数与临界压缩因子 Z_c	28
1.5 对应状态原理与压缩因子图	30
1.5.1 对比参数	30

1.5.2 对应状态原理	30
1.5.3 普遍化的范德华方程	31
1.5.4 压缩因子图	31
1.5.5 利用压缩因子图计算实际气体的 p 、 V_m 、 T	33
学习基本要求	34
习题	34

◎ 第2章 热力学第一定律

38

2.1 温度与热力学第零定律	39
2.2 基本概念与常用术语	40
2.2.1 系统与环境	40
2.2.2 性质、状态与状态函数	41
2.2.3 过程与途径	42
2.2.4 热和功	43
2.3 体积功的计算与可逆过程	45
2.3.1 体积功的计算	45
2.3.2 可逆过程概念及其特征	47
2.4 热力学第一定律	48
2.4.1 热力学第一定律文字叙述	48
2.4.2 封闭系统热力学第一定律的数学表达式	49
2.4.3 焦耳实验	50
2.5 恒容热、恒压热及焓	51
2.5.1 恒容热 (Q_V) 与热力学能	52
2.5.2 恒压热 (Q_p) 与焓	52
2.6 热容	53
2.6.1 热容与比热容	53
2.6.2 热容与温度的关系及平均热容	53
2.6.3 摩尔定压热容 ($C_{p,m}$) 和摩尔定容热容 ($C_{V,m}$)	54
2.6.4 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系	55
2.7 热力学第一定律在纯 pVT 变化过程的应用	56
2.7.1 恒温过程	56
2.7.2 恒容过程	57
2.7.3 恒压过程	58
2.7.4 绝热过程	58
2.8 热力学第一定律对实际气体的应用——节流膨胀	62
2.8.1 焦耳-汤姆逊实验	62
2.8.2 节流膨胀热力学	63

2.8.3 节流膨胀系数 μ_{J-T}	64
2.8.4 实际气体的 ΔU 与 ΔH	66
2.9 热力学第一定律在相变过程的应用	67
2.9.1 摩尔相变焓	67
2.9.2 相变过程热力学函数的计算	68
2.9.3 摩尔相变焓与温度的关系	70
2.10 化学反应焓变	71
2.10.1 化学计量数与反应进度	71
2.10.2 摩尔反应焓变与标准摩尔反应焓变	73
2.10.3 恒压摩尔热效应 $Q_{p,m}$ 与恒容摩尔热效应 $Q_{V,m}$	74
2.10.4 热化学方程式	75
2.10.5 盖斯定律	75
2.10.6 标准摩尔反应焓变的计算	76
2.11 反应焓变与温度的关系	82
2.11.1 基尔霍夫公式	82
2.11.2 非恒温反应	85
*2.12 溶解焓与稀释焓	86
2.12.1 摩尔溶解焓	86
2.12.2 摩尔稀释焓	87
学习基本要求	89
习题	90

◎ 第3章 热力学第二定律

93

3.1 热力学第二定律	94
3.1.1 自发过程	94
3.1.2 热和功的转换	95
3.1.3 热力学第二定律的表述	95
3.2 卡诺循环与卡诺定理	97
3.2.1 卡诺循环	97
3.2.2 卡诺定理	99
3.3 熵与克劳修斯不等式	101
3.3.1 熵的导出与定义	101
3.3.2 克劳修斯不等式	103
3.3.3 熵增原理	104
3.3.4 熵的物理意义	105
3.4 熵变的计算	106
3.4.1 单纯 pVT 变化过程的熵变	106
3.4.2 相变过程的熵变	114

3.5 化学反应的标准摩尔反应熵变	117
3.5.1 热力学第三定律	117
3.5.2 规定熵与物质的标准摩尔熵	118
3.5.3 化学反应的标准摩尔反应熵变	120
3.6 亥姆霍斯函数与吉布斯函数	121
3.6.1 亥姆霍斯函数	122
3.6.2 吉布斯函数	123
3.7 ΔA 与 ΔG 的计算	124
3.7.1 单纯 pVT 变化过程的 ΔA 与 ΔG	124
3.7.2 相变过程的 ΔA 与 ΔG	125
3.7.3 化学反应的 ΔA 与 ΔG	127
3.8 热力学基本方程式与麦克斯韦关系式	128
3.8.1 热力学基本方程式	128
3.8.2 对应系数关系式	130
3.8.3 麦克斯韦关系式	131
3.9 热力学第二定律在单组分系统相平衡中的应用	135
3.9.1 克拉佩龙方程	135
3.9.2 克劳修斯-克拉佩龙方程	136
3.9.3 外压与液体饱和蒸气压的关系	137
学习基本要求	139
习题	140

◎ 第4章 多组分系统热力学

143

4.1 多组分系统组成的表示法	144
4.2 偏摩尔量	144
4.2.1 偏摩尔量的定义	145
4.2.2 偏摩尔量的加和公式	146
4.2.3 Gibbs-Duhem 公式	146
4.2.4 偏摩尔量的测定方法	147
4.2.5 偏摩尔量之间的关系	149
4.3 化学势	150
4.3.1 化学势的定义	150
4.3.2 多组分多相系统热力学	151
4.3.3 化学势判据	152
4.3.4 化学势在相平衡中的应用	152
4.3.5 化学势与温度、压力的关系	153
4.4 气体的化学势	153
4.4.1 纯理想气体的化学势	153

4.4.2 理想气体混合物中任一组分的化学势	154
4.4.3 纯实际气体的化学势	155
4.4.4 实际气体混合物中任一组分的化学势	156
4.4.5 逸度及逸度因子	157
4.5 稀溶液的两个经验定律	157
4.5.1 Raoult 定律	157
4.5.2 Henry 定律	158
4.5.3 Raoult 定律与 Henry 定律的比较	160
4.6 理想液态混合物	160
4.6.1 理想液态混合物的概念	160
4.6.2 理想液态混合物中任一组分的化学势	161
4.6.3 理想液态混合物的混合性质	162
4.7 理想稀溶液	163
4.7.1 溶剂 A 的化学势	163
4.7.2 溶质 B 的化学势	164
4.7.3 溶质化学势的应用——分配定律	165
4.8 实际液态混合物和实际溶液——活度的概念	167
4.8.1 实际液态混合物	167
4.8.2 实际溶液	168
4.9 稀溶液的依数性	169
4.9.1 溶液中溶剂蒸气压下降	169
4.9.2 溶液的凝固点下降	169
4.9.3 溶液的沸点升高	172
4.9.4 渗透压	174
4.9.5 依数性小结	176
学习基本要求	176
习题	177

◎ 第 5 章 化学平衡

180

5.1 化学反应的方向和平衡条件	180
5.1.1 化学反应的平衡条件与反应进度的关系	180
5.1.2 化学反应的亲和势与反应方向	181
5.2 气相化学反应的平衡常数	182
5.2.1 理想气体化学反应的等温方程	182
5.2.2 理想气体化学反应的标准平衡常数	183
5.2.3 理想气体化学反应平衡常数的不同表示法	185
5.2.4 有纯凝聚态物质参加的理想气体化学反应的标准平衡常数	186
5.2.5 固体分解反应的分解压力与标准平衡常数的关系	187

5.2.6 相关联化学反应标准平衡常数之间的内在联系	188
5.2.7 实际气体化学反应的标准平衡常数	188
5.3 液态混合物与溶液中化学反应的平衡常数	189
5.3.1 液态混合物中化学反应的平衡常数	189
5.3.2 液态溶液中化学反应的平衡常数	190
5.4 化学反应的平衡计算	190
5.4.1 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $K^\ominus$ 计算	190
5.4.2 平衡组成与转化率的计算	192
5.5 影响化学反应平衡的因素	194
5.5.1 温度对化学反应平衡的影响	194
5.5.2 压力对化学反应平衡的影响	195
5.5.3 惰性组分对化学反应平衡的影响	196
5.5.4 原料比对化学反应平衡的影响	196
5.6 多个化学反应平衡共存系统的组成计算	197
5.7 耦合反应的化学平衡	198
学习基本要求	198
习题	199

◎ 第6章 量子力学概论

201

6.1 量子力学的研究内容与方法	201
6.2 量子力学的基本假定	203
6.2.1 微观粒子的状态和波函数	203
6.2.2 物理量和算符	206
6.2.3 本征函数、本征值和本征方程	208
6.2.4 态叠加原理	208
6.2.5 Pauli (泡利) 原理	209
6.3 势箱中自由平动子的量子态和能级	210
6.3.1 一维势箱中的自由平动子	210
6.3.2 三维势箱中的自由平动子	214
6.4 双粒子刚性转子的量子态和能级	216
6.5 谐振子的量子态和能级	218
6.5.1 一维谐振子	218
6.5.2 三维谐振子	219
6.6 单电子原子的结构	220
6.6.1 单电子原子薛定谔方程及其解	220
6.6.2 波函数和电子云图	223
学习基本要求	229
习题	229

7.1 能级分布的微观状态数与系统的总微态数	232
7.1.1 分布与微态的概念	232
7.1.2 定域子系统的能级分布微态数	233
7.1.3 离域子系统的能级分布微态数	234
7.1.4 系统的总微态数	234
7.2 最概然分布与平衡分布	235
7.2.1 概率与等概率原理	235
7.2.2 最概然分布与平衡分布	236
7.3 概率与统计熵	238
7.3.1 热力学概率与统计熵	238
7.3.2 熵的统计意义	239
7.3.3 统计熵与量热熵的比较	240
7.4 玻尔兹曼分布与配分函数	242
7.5 用配分函数表示热力学函数	244
7.6 粒子配分函数的计算	246
7.6.1 配分函数的分离——析因子性质	246
7.6.2 能量零点的选择与配分函数的关系	246
7.6.3 平动配分函数	247
7.6.4 转动配分函数	248
7.6.5 振动配分函数	249
7.6.6 电子运动配分函数	250
7.6.7 核运动配分函数	250
7.7 热力学函数的计算	250
7.7.1 理想气体的热力学性质与配分函数的关系	250
7.7.2 平动对热力学函数的贡献	251
7.7.3 转动对热力学函数的贡献	252
7.7.4 振动对热力学函数的贡献	254
7.7.5 电子和核运动对热力学函数的贡献	255
7.8 从配分函数计算理想气体反应的标准平衡常数	255
附 I 证明式 $S = c \ln \Omega$ 中的常数 c 是玻尔兹曼常数 k	258
附 II 玻尔兹曼公式中 β 值的推导	259
学习基本要求	260
习题	260

附录一 SI 基本单位	262
附录二 包括 SI 辅助单位在内的具有专门名称的 SI 导出单位	262

附录三	某些物质的临界参数	263
附录四	某些气体的范德华常数	263
附录五	某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	264
附录六	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 ($p^{\ominus} = 100\text{kPa}$, $T = 298\text{K}$)	265
附录七	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 ($p^{\ominus} = 100\text{kPa}$, $T = 298\text{K}$)	268

绪 论



化学是研究物质的性质、组成、结构、变化和应用的科学，与人们的日常生活息息相关。化学作为一门基础学科，自始至终伴随着人类社会历史的发展，极大地促进了各个时代社会生产力的发展，成为人类进步的标志。让化学为人类社会的进步发挥更好的作用，是当今人们需要关注的一个课题。

0.1 化学发展史概述

化学的发展历史非常渊源古老，可以说人类开始使用火是化学史开端的标志。而化学知识的形成、化学的发展经历了漫长而曲折的道路，纵观整个化学发展史，大致分为以下几个时期。

(1) 远古的工艺化学时期

从远古到公元前 1500 年，这一时期人类学会了用火烘烤和烧煮食物，在熊熊的烈火中由黏土制出陶器，由矿石烧出金属，还学会了从谷物中酿造出美酒，给丝麻等织物染上颜色。这些制陶、冶金、酿造和染色等最早的化学工艺，都是在长期实践经验的直接启发下经过多少万年摸索得来的，但化学知识还没有形成。这是化学的萌芽时期。

(2) 炼丹术和医药化学时期

从公元前 1500 年到公元 1650 年，这一时期炼丹术士和炼金术士们，在皇宫、教堂、家中、深山老林的烟熏火燎中，为求得长生不老的仙丹和荣华富贵的金银，开始了最早的化学实验。这个时期，记载、总结炼丹术的书籍很多，例如我国的《参同契》、《道藏》等。欧洲在 1572 年出版的《化学原理》(Artis Chemiae Principes) 一书中首次使用了“化学”这个名词。英语的 chemistry 起源于 alchemy，即炼金术。chemist 至今还保留着两个相关的含义：化学家和药剂师。希腊、阿拉伯、罗马等许多著名学者，例如帕拉图、亚里士多德、阿维森纳等，都写了有关化学方面的书，说明这些学者开始认识到实验是科学工作的重要工具。到了十五、十六世纪，炼丹术因缺乏科学基础而屡遭失败，化学实验开始转向医学等领域。

医药化学时期，从公元 1500 年到 1700 年。在这两百年间，欧洲进入文艺复兴时期。这一时期最具代表性的人物是瑞士医生、医药化学家帕拉塞斯 (P. A. Paracelsus, 1493—

1541)。他强调化学研究的目的是把化学知识应用于医疗实践,制取药物,有人认为帕拉塞斯“从根本上改变了医疗和化学的发展道路”。德国医生、医药化学家安德雷·李巴乌(Andreas Libavius, 1540—1616)在1611~1613年间编著的《工艺化学大全》,使化学终于有了真正的教科书。继帕拉塞斯、李巴乌之后,对化学的发展贡献卓著的医药化学家还有赫尔蒙特(J. B. van Helmont, 1597—1644),他工作的最大特点是对化学进行定量研究,广泛使用了天平,他所做的“柳树实验”和“沙子实验”,是早期化学发展史上著名的两个定量实验,他常被称为从炼丹术到化学过渡阶段的代表。

(3) 燃素化学时期

从1650年到1775年,这一时期德国化学家施塔尔(G. E. Stahl, 1660—1734)在继承前人关于燃烧的各种观点基础上,通过大量的实验积累,提出了第一个化学理论——燃素说,认为可燃物能够燃烧是因为它含有燃素,燃烧的过程是可燃物中燃素放出的过程,可燃物放出燃素后成为灰烬。尽管燃素说是错误的,但它所认为的“化学反应是一种物质转移到另一种物质的过程,化学反应中物质守恒”等是奠定近代、现代化学思想的基础。

英国化学家波义尔(R. Boyle, 1627—1691)是站在古代化学和近代化学交叉点上继往开来的伟大人物。他是化学旧观念的批评者、新化学观的建立者,是近代机械原子论的开拓者,科学认识论和方法论的倡导者。1661年,波义尔发表了名著《怀疑派化学家》(The Sceptical Chemist),提出了科学的元素观念,指出研究化学的目的在于认识物质的本质,认为只有运用严密的和科学的实验方法才能够把化学确立为科学。正如恩格斯高度评价的那样,“波义尔把化学确立为科学”。因此,波义尔被尊为“化学之父”。

(4) 定量化学时期

这一时期从1775年至1900年,又称为近代化学时期。1777年,拉瓦锡(A. L. Lavoisier, 1743—1794)用定量化学实验阐述了燃烧的氧化学说,推翻了统治了化学界100多年的燃素说,开创了定量化学(即近代化学)时期。因此,拉瓦锡是近代化学的奠基者,被尊为“近代化学之父”。

正是在此基础上,近代化学才得以蓬勃发展,从而拓展了化学科学研究的领域,导致了许多重要化学理论的建立和发展。例如,1808年英国科学家道尔顿(J. Dalton, 1766—1844)创立了科学的原子论;1811年意大利科学家阿伏加德罗(A. Avogadro, 1776—1856)提出了分子假说;1818年瑞典化学家贝采里乌斯(J. J. Berzelius, 1779—1848)开始使用化学符号;1828年德国化学家维勒(Friedrich Wohler, 1800—1882)首次用无机物人工合成了尿素,打破了有机化合物的“生命力”学说;1830年前后德国化学家李比希(Justus von Liebig, 1803—1873)发现了同分异构体,和维勒共同创立了有机化学、发展了有机化学结构理论;1869年俄国化学家门捷列夫(Дмитрий Иванович Менделеев, 1834—1907)发现了元素周期律;1888年法国化学家勒沙特列(Le Chatelier, 1850—1936)提出了化学平衡移动原理,等等。

这一时期化学发展的中心在欧洲,化学研究从多个方面展开,逐步建立起了无机化学、有机化学、分析化学和物理化学等重要的基础分支学科,具备了较为丰富的实验基础和理论基础。

(5) 科学相互渗透时期

这一时期开始于19世纪末和20世纪初,延续到当今,又称为现代化学时期。19世纪末,X射线、放射性和电子技术三大发现,猛烈地冲击着道尔顿原子论关于原子不可再分的

观念, 打开了原子和原子核内部结构的大门, 使化学家能够从微观的角度和更深的层次上来研究物质的性质和化学变化的根本原因。同时, 量子论的发展使化学和物理学有了共同的语言, 解决了化学上许多悬而未决的问题; 另外, 化学又向生物学和地质学等学科渗透, 使过去很难解决的蛋白质、酶等的结构问题, 正在逐步得到解决。化学又衍生出许多分支, 例如生物化学、地理化学、高分子化学、材料化学、合成化学、仪器分析化学等。

化学的发展历史过程, 体现了人类对化学物质及其变化规律认识不断深化的过程, 表现出化学实验和化学理论相互作用、相互促进、辩证发展的过程。

0.2 物理化学的建立与发展

物理化学是化学学科的一个重要分支, 它是以物理的原理和实验技术为基础探求化学变化中最基本规律的一门学科。“物理化学”这一术语最早是在 18 世纪中叶, 被俄国科学家罗蒙诺索夫 (M. B. Ломоносов, 1711—1765) 首次使用, 但它作为一门学科的正式形成, 一般认为是从 1887 年德国化学家奥斯特瓦尔德 (F. W. Ostwald, 1853—1932) 和荷兰化学家范特霍夫 (J. H. Van't Hoff, 1852—1911) 创立《物理化学杂志》开始的。

从物理化学学科的正式形成之时起到 20 世纪 20 年代, 物理化学以化学热力学的迅猛发展为其显著特征。热力学第一定律和第二定律在各种化学系统, 尤其是溶液系统的研究中得到广泛应用, 取得了辉煌的成就。吉布斯 (J. W. Gibbs, 1839—1903) 对多相平衡系统进行了研究, 提出了相律概念, 范特霍夫提出了化学平衡理论, 阿累尼乌斯 (S. A. Arrhenius, 1859—1927) 提出了电离学说, 能斯特 (W. H. Nernst, 1864—1941) 发现了热定律, 路易斯 (G. N. Lewis, 1875—1946) 提出了非理想系统的逸度和活度概念及其测定方法, 及至 1923 年德拜 (P. J. W. Debye, 1884—1966) 和休克尔 (E. A. A. J. Huckel, 1896—1980) 提出的强电解质溶液理论时, 经典热力学, 即平衡热力学的全部基础已经具备。到了 20 世纪 70 年代, 普里戈金 (I. Prigogine, 1917—2003) 等提出的耗散结构理论, 促进热力学扩展到非平衡态领域。

化学动力学的研究也起源于 19 世纪末期, 阿累尼乌斯首先提出了反应活化能的概念, 博登斯坦 (M. Bodenstein, 1871—1942) 和能斯特提出了链反应机理, 辛歇乌德 (C. N. Hinshelwood, 1897—1967) 和谢苗诺夫 (N. Semyonow, 1896—1986) 发展了自由基链式反应动力学。到了 20 世纪 60 年代, 激光技术的出现和实验技术的不断提高, 促使动力学的研究从宏观走向微观和超快速反应动力学的方向进行。目前, 反应时间分辨率已达到飞秒 (10^{-15} s) 数量级。若反应时间分辨率再提高 2~3 个数量级, 人类有可能彻底认识和控制反应过程。

20 世纪是物理化学的一个重要分支——结构化学的快速发展时期。劳厄 (M. Laue, 1879—1960) 和布拉格 (W. H. Bragg, 1862—1942) 用 X 射线对晶体结构的研究奠定了结构化学的基础, 1926 年量子力学的研究兴起又促进了对物质微观结构的认识。鲍林 (L. C. Pauling, 1901—1994) 等提出了杂化轨道理论、氢键和电负性等概念, 路易斯提出了共价键概念, 鲍林和斯莱脱 (J. C. Slater, 1900—1976) 完善了价键理论, 穆利肯 (R. S. Mulliken, 1896—1986) 和洪特 (F. Hund, 1896—1997) 发展了分子轨道理论, 使价键法和分子轨道法成为近代化学键理论的基础。到了 50 年代, 实验技术的发展促进了从

基态稳定态分子进入各种激发态结构的研究。电子能谱的出现又使结构化学研究能够从物质的体相转移到表面相。目前, 结构化学的研究对象正从一般键合分子扩展到准键合分子、范德华分子、原子簇、分子簇和非化学计量化合物。

伴随着大型快速电子计算机的诞生, 物理化学的另一分支学科——量子化学应运而生。福井谦一 (Fukui Kenichi, 1918—1998) 提出的前线轨道理论、伍德沃德 (R. B. Woodward, 1917—1979) 和霍夫曼 (R. Hoffmann, 1937—) 提出的分子轨道对称守恒原理, 是建立量子化学的重要基础, 波普尔 (J. A. Pople, 1925—2004) 发展的半经验和从头计算法为量子化学的广泛应用奠定了基础。目前, 量子化学是研究化学与材料性质的重要手段之一。

20 世纪 80 年代以来, 人们对介于宏观与微观之间的介观领域的研究越来越重视, 发现了许多奇异现象。目前, 对三维尺寸在 1~100nm 范围纳米体系的研究, 已成为材料、化学、物理等学科的前沿热点。

0.3 研究物理化学的目的和研究内容

物理化学是研究所有物质系统化学行为中的原理、规律和方法的学科, 它是所有化学学科的理论基础。物理化学与其他学科之间有着密不可分的联系, 物理化学所取得的理论成就和先进的实验方法, 能为其他学科的研究和发展提供理论指导。因此, 研究物理化学的目的, 是为了解决一切实际生产和科学实验过程中所遇到的化学理论问题, 揭示化学变化的本质, 更好地为生产实践服务。例如, 无机化学家常用化学热力学原理研究无机材料的性质及其稳定性; 有机化学家用化学反应动力学理论研究有机反应的机理, 用结构化学的理论探索反应中间产物的结构及其稳定性; 分析化学家则通过光谱分析以确定未知物的组成。除此以外, 在生物领域, 人们常用化学热力学原理研究生物能、膜平衡和生物大分子的分子量; 材料科学工作者, 会应用热力学原理来判断合成未知新材料的可能性及已合成材料的稳定性, 用光谱的方法确定材料的结构与功能等。总之, 物理化学是一门无处不在的学科, 它的基本原理和科学的实验方法每时每刻在为其他学科的发展指明方向。

物理化学是化学学科的一个最重要分支, 它所面临的主要研究内容有以下几个方面。

(1) 化学变化的方向与限度

在一定的条件下, 一个化学反应能否朝着设定的方向进行? 若能, 则进行的程度又如何? 改变外界条件, 如温度、压力、组成等, 对反应进行的方向和程度各有怎样的影响? 如何控制反应的外界条件, 使反应朝着设计的方向进行? 所发生的反应过程中能量如何变化? 这些都是化学热力学的研究范畴, 主要依赖于热力学第一、第二定律来解决。

(2) 化学反应的速率与机理

一定的条件下, 对于一个反应方向已确定的化学反应, 其反应速率有多大? 反应进行的历程怎样? 改变外界条件, 如温度、压力、组成、催化剂等, 对反应进行时的历程和速率会产生怎样的影响? 如何通过控制反应的外界条件, 使反应能按照适宜的速率进行、有效抑制副反应? 这些都是化学动力学所要研究的问题。

(3) 物质结构与性能之间的关系

本质上讲, 物质的内部结构决定了物质的性质。深入了解物质的内部结构, 除了能了解