

教育部高职高专规划教材

物 理 化 学

第二版

高职高专化学教材编写组 编

高等教育出版社

·北京·

内 容 提 要

本书是在第一版基础上,按照 1996 年审定的“高工专物理化学课程教学基本要求”,并参照 1999 年制定的“高职高专物理化学课程教学基本要求(初稿)”修订的。内容包括:物理化学概论、气体的 pVT 性质、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、相律与相图、化学平衡、化学动力学、电解质溶液与电化学系统、界面现象、胶体分散系统与粗分散系统等。

本书可作为高职高专化工、轻工、材料、冶金、环保等类专业的物理化学教材,也可供厂矿企业有关专业的工程科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/高职高专化学教材编写组编.—2 版.
—北京:高等教育出版社,2000.8
ISBN 7-04-008609-3

I. 物... II. 高... III. 物理化学—高等学校:技
术学校—教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 23118 号

物理化学(第二版)
高职高专化学教材编写组 编

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号
电 话 010-64054588
网 址 <http://www.hep.edu.cn>

邮政编码 100009
传 真 010-64014048

经 销 新华书店北京发行所
印 刷

开 本 787×1092 1/16
印 张 18
字 数 450 000

版 次 1994 年 4 月第 1 版
2000 年 8 月第 2 版
印 次 年 月第 次印刷
定 价 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

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话 (010) 84043279 13801081108

传 真 (010) 64033424

E-mail: dd@hep.com.cn

地 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮 编 100009

责任编辑	夏鲁惠
封面设计	杨立新
责任绘图	郝 林
版式设计	王艳红
责任校对	朱惠芳
责任印制	宋克学

出版说明

教材建设工作是整个高职高专教育教学工作中的重要组成部分。改革开放以来,在各级教育行政部门、学校和有关出版社的共同努力下,各地已出版了一批高职高专教育教材。但从整体上看,具有高职高专教育特色的教材极其匮乏,不少院校尚在借用本科或中专教材,教材建设仍落后于高职高专教育的发展需要。为此,1999年教育部组织制定了《高职高专教育基础课程教学基本要求》(以下简称《基本要求》)和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》(以下简称《培养规格》),通过推荐、招标及遴选,组织了一批学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师,成立了“教育部高职高专规划教材”编写队伍,并在有关出版社的积极配合下,推出一批“教育部高职高专规划教材”。

“教育部高职高专规划教材”计划出版500种,用5年左右时间完成。出版后的教材将覆盖高职高专教育的基础课程和主干专业课程。计划先用2~3年的时间,在继承原有高职、高专和成人高等学校教材建设成果的基础上,充分汲取近几年来各类学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验,解决好新形势下高职高专教育教材的有无问题;然后再用2~3年的时间,在《新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划》立项研究的基础上,通过研究、改革和建设,推出一大批教育部高职高专教育教材,从而形成优化配套的高职高专教育教材体系。

“教育部高职高专规划教材”是按照《基本要求》和《培养规格》的要求,充分汲取高职、高专和成人高等学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验和教学成果编写而成的,适用于高等职业学校、高等专科学校、成人高校及本科院校举办的二级职业技术学院和民办高校使用。

教育部高等教育司

2000年4月3日

第二版前言

本书是在第一版基础上,按照 1996 年审定的《高等学校工程专科物理化学课程教学基本要求》,并参照 1999 年制定的《高职高专物理化学课程教学基本要求(初稿)》修订的,充分体现了高等工程专科教育和高等职业技术教育培养技术应用性人才的特点,贯彻基本知识、基本理论、基本技能以应用为目的,以“必需、够用”为度的原则;同时,考虑到现代科学技术迅猛发展,人类社会正面临知识经济的时代,为适应这一新的发展形势,学生的知识结构必须加以调整,课程的教学内容、教学体系、教学手段亦应随之更新。因此,本书在修订时,我们对各章的布局、内容的选择与处理,以及为更方便地与现代化的教学手段相配合等方面较之第一版都作了大幅度的变动:

1. 着重精简了热力学基础理论中某些传统内容,强化了热力学基础理论在相关章、节中的应用。

2. 适当加深和拓宽了界面现象及胶体分散系统与粗分散系统的内容,并将其各自独立成章。

3. 扭转了以往许多物理化学教材中重视电化学系统热力学而轻视电化学系统动力学的倾向,适当加强了电化学系统动力学的讨论。

4. 与化学系列课中的其他课程做了内容分工和协调,不再出现化学系列课之间不必要的重复。

5. 力求处理好课程教学的基本要求与学科领域新发展的关系,在着力突出基本要求的同时,特别注意物理概念的更新,并加强对学生进行科学方法的训练。

6. 参照《中华人民共和国国家标准(量和单位)》(GB3100~3102—93),对全书涉及到的物理量的名称、定义、符号、单位以及公式、图、表的表述和量方程的运算规则等进行了全面的更新和统一。

7. 在概论中编写了一节“物理化学的量和单位”,以帮助教师全面、正确掌握《中华人民共和国国家标准(量和单位)》(GB3100~3102—93)。

8. 增加了附录的内容、符号表、名词索引、自测题及习题答案,使全书更符合作为一本教科书的要求。

9. 为适应教学手段的改革与更新,我们建议有条件的学校(设有多媒体多功能教室)可采用 CAI 教学软件,把多媒体技术应用于物理化学课堂教学的全过程,从而可显著地提高教学效率和增强教学效果。

10. 各章中标有“*”的部分为超出课程教学基本要求或适用于不同专业的教学内容,各校在教学过程中可根据具体情况加以取舍。

这次修订工作是由教育部高等学校工程专科化学课程教学指导委员会组织进行的。特约傅玉普教授(大连理工大学)主持修订工作。各章执笔者:概论、第七、第八章及附录为傅玉普;第一、

二、三、四章为伍章生(湖南轻工业高等专科学校);第五、六、九、十章为徐瑞云(上海化工高等专科学校),全书由傅玉普统一定稿。

书稿承蒙天津大学宋世谟教授及哈尔滨理工大学高等职业技术学院刘春清老师审阅 ,在此表示衷心感谢。

修订版不妥之处在所难免 ,诚请有关专家、教师及广大读者赐教。

修订者

1999 年 12 月

第一版前言

本书是根据国家教委组织制订的《高等学校工程专科物理化学课程教学基本要求》编写的。本书力求体现高等工程专科教育培养技术应用性人材的特点,以教学基本要求为依据,贯彻基础理论、基本知识和基本技能以应用为目的,以“必需、够用”为度,以及掌握概念、强化应用的原则来组织教材的内容和结构。本书适用于高等工程专科各专业。为了适应不同专业的需要,增编有“*”标记的内容,可供自行取舍。每章末编有一定数量的思考题和习题。全书共分9章,由上海化学工业专科学校蔡福安编写气体、热力学第一定律和热力学第二定律三章;由上海纺织工业专科学校黄汉平编写溶液、表面现象与胶体和化学动力学三章;由长沙有色金属专科学校廖雨郊编写化学平衡、相平衡和电化学三章。由廖雨郊统稿。

全书由华东化工学院刘国杰教授主审,参加审稿会议的有辽宁石油化工专科学校王魁、本溪冶金专科学校唐景和、上海冶金专科学校陈善湘和上海轻工业专科学校张秀珠等同志。编者对他们所提出的宝贵意见,以及为本书作了许多工作的王蕙鑫同志和支持本书编写工作的同志致以深切的谢意。

限于编者的水平,书中难免有不足之处或错误,欢迎读者批评指正。

编 者

1992年3月

本书所用符号

(一) 主要物理量符号

拉丁字母	
A	亥姆霍兹函数 ,截面、接触面、界面面积
A_r	相对原子质量
a	活度 ,范德华参量
B	维里系数
b	质量摩尔浓度 ,范德华参量 ,吸附平衡常数
C	热容 ,组分数
c_B	B 的物质的量浓度
D	扩散系数 ,切变速度
d	直径
E	能量 ,活化能 ,电极电势
E_{MF}	电池电动势
e	电子电荷
F	自由度 ,法拉第常数
f	自由度 ,活度因子
G	吉布斯函数 ,电导
g	自由落体加速度
H	焓
h	普朗克常量 ,高度
I	电流强度 ,离子强度 ,光强度
J	分压商
j	电流密度
K	平衡常数 ,电导池常数
$K^{\ominus}$	标准平衡常数
k_f	熔点下降系数
k_b	沸点升高系数
k	玻耳兹曼常数 ,反应速率系数 ,亨利系数 ,吸附速率系数
k_o	指 数 前参量
L	阿伏加德罗常数 ,长度
l	长度 ,距离

M	摩尔质量
M_r	相对摩尔质量
m	质量
N	粒子数
n	物质的量 ,反应级数 ,折光指数 ,体积粒子数
P	概率因子 ,功率
p	压力
$\tilde{p}$	逸度
Q	热量 ,电量
R	摩尔气体常数 ,电阻
r	半径 ,距离 ,摩尔比
S	熵 ,物种数
s	铺展系数
T	热力学温度
t	摄氏温度 ,时间 ,迁移数
U	热力学能 ,能量
u	离子电迁移率
u_r	相对速率
V	体积
v	速度
W	功
w	质量分数
x	摩尔分数 ,转化率
z	电荷数
y	摩尔分数(气相)
Z	压缩因子 ,碰撞数 ,离子价数
希文字母	
α	反应级数 ,解离度
α	相
β	反应级数
β	相
Γ	表面过剩物质的量 ,吸附量
γ	活度因子 ,相
δ	距离 ,厚度

ϵ 能量 ,介电常数
 ζ 动电电势
 η 粘度 ,超电势
 θ 覆盖度 ,接触角 ,散射角 ,角度
 κ 电导率
 Λ_{m} 摩尔电导率
 λ 波长
 μ 化学势 ,折合质量 ,焦汤系数
 ν 化学计量数 ,频率
 ξ 反应进度
 $\dot{\xi}$ 化学反应转化速率
 Π 渗透压 ,表面压力
 ρ 体积质量 ,电阻率
 σ 表面张力 ,面积 ,碰撞截面
 τ 时间
 υ 反应速率
 φ 体积分数 ,逸度因子 ,渗透因子 ,角度 ,电势
 ϕ 量子效率 ,相数
 Ω 系统总微态数

(二)符号的上标

* 纯物质
° 标准态
‡ 活化态 ,过渡态

(三)符号的下标

A 物质 A
aq 水溶液
B 物质 B ,偏摩尔
b 沸腾
c 燃烧 ,临界态
d 分解 ,扩散
e 电子
eq 平衡
f 生成
fus 熔化
g 气态
H 等焓
l 液态
m 质量
m 摩尔

n 核
 p 等压
r 反应 ,可逆 ,对比 ,相对 ,半径
S 等熵
s 固态
su 环境
sr 系统
sub 升华
 T 等温
trs 晶型转化
 U 等热力学能
 V 等容
vap 蒸发
 x 物质的量分数
Y 物质 Y
Z 物质 Z

(四)符号的侧标

(A) 物质 A
(B) 物质 B
(c) 物质的量浓度
(g) 气体
(l) 液体
(s) 固体
(cr) 晶体
(gm) 气体混合物
(pgm) 理想气体混合物
(T) 热力学温度
(x) 物质的量分数
(Y) 物质 Y
(Z) 物质 Z
(α) 相
(β) 相

(五)数学符号

def 定义 ,如 $a \overset{\text{def}}{=} b$, a 以 b 为定义平均值
d 微分
 ∂ 偏微分
 Δ 有限增量
 $\int$ 积分

$\approx$ 约等于
 $\propto$ 正比于
 $\rightarrow$ 趋近于
 $\sum_{i=1}^n a_i = a_1 + a_2 + \dots + a_n$
 $\prod_{i=1}^n a_i = a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_n$
 Δx x 的有限增量
 δf f 的无限小量
 $\ln$ 自然对数
 $\lg$ 以 10 为底对数
 $\exp(x) = e^x$

$\lim$ 极限
 $\Rightarrow$ 推断
 $\neq$ 不等号
 $\leq$ 小于或等于(不用 $\leq$)
 $\geq$ 大于或等于(不用 $\geq$)
 $\gg$ 远大于
 $\ll$ 远小于
 $\max$ 最大
 $\min$ 最小
 $|a|$ a 的绝对值或 a 的模
 ∞ 无穷大 [或无限大]

目 录

物理化学概论	1	自测题	98
0.1 物理化学的基本内容	1	第四章 多组分系统热力学	101
0.2 物理化学的研究方法	3	4.1 多组分系统热力学研究的内容和方法	101
0.3 物理化学的量和单位	5	4.2 混合物与溶液	102
0.4 物理化学课程的教学基本要求	10	4.3 偏摩尔量	104
第一章 气体的 pVT 性质	11	4.4 化学势	106
1.1 物质的聚集状态	11	4.5 气体的化学势及逸度	109
1.2 理想气体的状态方程与微观模型	11	4.6 拉乌尔定律与亨利定律	112
1.3 理想气体混合物的分压定律与分体积定律	14	4.7 理想液态混合物	114
1.4 真实气体与范德华方程	17	4.8 理想稀薄溶液	119
1.5 气体的液化与液体的饱和蒸气压	20	4.9 理想稀薄溶液的依数性	123
思考题	23	4.10 分配定律	127
习题	23	4.11* 真实液态混合物与真实溶液及活度	127
自测题	24	思考题	131
第二章 热力学第一定律	26	习题	132
2.1 热力学的理论基础与方法	26	自测题	134
2.2 热力学基本概念	27	第五章 相律与相图	136
2.3 热力学第一定律	32	5.1 相平衡	136
2.4 热力学第一定律的应用	42	5.2 相律	136
思考题	59	5.3 单组分系统相图	139
习题	60	5.4 二组分液态完全互溶系统的气液平衡相图	141
自测题	63	5.5 二组分液态完全不互溶系统的气液平衡相图	148
第三章 热力学第二定律	65	5.6 二组分液态部分互溶系统的液液平衡及气液平衡相图	150
3.1 热力学第二定律	65	5.7 二组分固态完全不互溶系统的固固平衡及液固平衡相图	151
3.2 卡诺循环和卡诺定理	67	5.8* 二组分固态完全互溶及部分互溶系统的固固平衡及液固平衡相图	156
3.3 熵函数	69	5.9* 三组分系统相图	158
3.4 热力学第三定律	78	思考题	160
3.5 亥姆霍兹函数	80		
3.6 吉布斯函数	83		
3.7 热力学函数基本关系式	86		
3.8 纯物质的两相平衡	92		
思考题	95		
习题	96		

习题	161	8.5* 电化学系统的动力学	280
自测题	163	思考题	290
第六章 化学平衡	165	习题	291
6.1 化学平衡热力学	165	自测题	293
6.2 化学反应的标准平衡常数	168	第九章 界面现象	295
6.3 化学反应标准平衡常数的计算	171	9.1 界面现象研究的内容和方法	295
6.4 化学反应标准平衡常数与温度的关系	173	9.2 表面张力与单位表面吉布斯函数	296
6.5 各种因素对化学平衡移动的影响	175	9.3 液体的界面现象	299
6.6 理想气体与纯固体(纯液体)反应的平衡	178	9.4* 新相生成与亚稳状态	303
6.7* 真实气体反应的平衡	180	9.5 溶液界面上的吸附	305
6.8* 液态混合物及溶液中反应的平衡	182	9.6 固体表面对气体的吸附	309
思考题	184	思考题	314
习题	185	习题	314
自测题	189	自测题	316
第七章 化学动力学	191	第十章 胶体分散系统与粗分散系统	319
7.1 化学动力学研究的内容和方法	191	10.1 胶体分散系统与粗分散系统研究的内容和方法	319
7.2 化学反应速率的定义	192	10.2 溶胶的制备与纯化	321
7.3 反应速率与浓度的关系	193	10.3 溶胶的性质	322
7.4 反应速率方程的建立方法	202	10.4* 溶胶的稳定性	329
7.5 反应机理及元反应	206	10.5 溶胶的聚沉	331
7.6 反应速率与温度的关系	208	10.6 高分子溶液	332
7.7 复合反应动力学	214	10.7 粗分散系统	336
7.8* 复合反应速率方程的近似处理法	219	思考题	337
7.9* 链反应	226	习题	338
7.10* 催化剂对反应速率的影响	229	自测题	338
7.11* 溶剂对反应速率的影响	233	附录	341
7.12* 光化学反应动力学	235	附录Ⅰ 基本物理常量	341
7.13* 元反应的速率理论简介	237	附录Ⅱ 用于计算摩尔质量的相对原子质量	342
思考题	244	附录Ⅲ 拉丁字母及希腊字母表	343
习题	246	附录Ⅳ 物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵和标准摩尔热容(100 kPa)	345
自测题	251	附录Ⅴ 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(25℃)	350
第八章 电解质溶液及电化学系统	254	名词索引	351
8.1 电解质溶液及电化学系统研究的内容和方法	254	参考书目	358
8.2 电解质溶液的热力学性质	255		
8.3 电解质溶液的导电性质	261		
8.4 电化学系统的热力学	265		

物理化学概论

0.1 物理化学的基本内容

物理化学的基本内容包括:化学热力学、量子力学、结构化学、统计热力学、界面现象、化学动力学、胶体分散系统与粗分散系统、电解质溶液与电化学系统等。但就内容范畴及研究方法来说,可以概括为以下五个主要方面。

1. 化学热力学

化学热力学研究的对象是由大量粒子(原子、分子或离子)组成的宏观物质系统。它主要以热力学第一、第二定律为理论基础,引出或定义了系统的热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、亥姆霍兹函数(A)、吉布斯函数(G),再加上可由实验直接测定的系统的压力(p)、体积(V)、温度(T)等热力学参量共八个最基本的热力学函数。应用演绎法,经过逻辑推理,导出一系列的热力学公式及结论(作为热力学基础)。而将这些公式或结论应用于物质系统的 p, V, T 变化、相变化(物质的聚集态变化)、化学变化等物质系统的变化过程,解决这些变化过程的能量效应(功与热)和变化过程的方向与限度等问题,亦即研究解决有关物质系统的热力学平衡的规律(构成化学热力学)。

人类有史以来,就有了“冷”与“热”的直觉,但对“热”的本质的认识始于19世纪中叶,在对热与功相互转换的研究中,才对热有了正确的认识,其中迈耶(Mayer J R)和焦耳(Joule J P)的实验工作(1840—1848年)为此作出了贡献,从而为能量守恒定律即热力学第一定律的实质的认识奠定了实验基础。此外,19世纪初叶蒸气机已在工业中得到广泛应用,1824年法国青年工程师卡诺(Carnot S)设计了一部理想热机,研究了热机效率即热转化为功的效率问题,为热力学第二定律的建立奠定了实验基础。此后(1850—1851年)克劳修斯(Clausius R J E)和开尔文(Kelvin L)分别对热力学第二定律作出了经典表述,1876年吉布斯(Gibbs J W)推导出相律,奠定了多相系统的热力学理论基础,1884年范特荷夫(van 't Hoff J H)创立了稀溶液理论并在化学平衡原理方面作出贡献,1906年能斯特(Nernst W)发现了热定理进而建立了热力学第三定律。至此已形成了系统的热力学理论。进入20世纪以来,化学热力学已发展得十分成熟并在化工生产中得到了广泛应用。如有关酸、碱、盐生产的基础化学工业以及大规模的合成 NH_3 工业、石油化工工业、煤化工工业、精细化工工业、高分子化工工业等等的工艺原理,如原料的精制、反应条件的确定、产品的分离等无不涉及化学热力学的理论。20世纪60年代以来,由于计算机技术的发展为热力学数据库的建立以及复杂的热力学计算提供了极为有利的工具,并为热力学的更为广泛的应用创造了条件。

2. 量子力学

量子力学研究的对象是由个别的电子和原子核组成的微观系统,研究这种微观系统的运动状态(包括在指定空间的不同区域内粒子出现的概率以及它的运动的能级)。实践证明,对微观粒子的运动状态的描述不能用经典力学(牛顿力学),经典力学的理论对这种系统是无能为力的,这是由微观粒子的运动特征所决定的。微观粒子运动的三个主要特征是能量量子化、波粒二象性和不确定关系。这些事实决定了电子等微观粒子的运动不服从经典力学规律,它所遵从的力学规律构成了量子力学。

在量子力学中用数学复函数 ψ 描述一个微观系统的运动状态, ψ 叫含时波函数,它是坐标和时间的函数,满足含时薛定谔方程。解薛定谔方程,可以得到波函数 ψ 的具体形式及微观粒子运动的允许能级。玻恩(Born)假定, $|\psi|^2$ 表示时间 t 时粒子在空间位置(x, y, z)附近的微体积元 $d\tau = dx dy dz$ 内的概率密度。

将量子力学原理应用于化学,探求原子结构、分子结构,从而揭示化学键的本质,阐明波谱原理,了解物质的性质与其结构的内在关系则构成了结构化学研究的内容。

3. 统计热力学

统计热力学就其研究的对象来说与热力学是一样的,也是研究由大量微观粒子(原子、分子、离子等)组成的宏观系统。统计热力学认为,宏观系统的性质必决定于它的微观组成、粒子的微观结构和微观运动状态,宏观系统的性质所反映的必定是大量微观粒子的集体行为,因而可以用统计学原理,利用粒子的微观量求大量粒子的统计平均值进而推求宏观系统的性质。

统计热力学通过粒子的配分函数 q 把粒子的微观性质与系统的宏观性质联系起来,用以阐述宏观系统的平衡规律以及有关传递过程的规律。

4. 化学动力学

化学动力学主要研究各种因素,包括浓度、温度、催化剂、溶剂、光、电等对化学反应速率影响的规律及反应机理。

如前所述,化学热力学是研究物质变化过程的能量效应及过程的方向与限度,它不研究完成该过程所需要的时间及实现这一过程的具体步骤,即不研究有关速率的规律,而解决这后一问题的科学,则称为化学动力学。所以,可以概括为:化学热力学是解决物质变化过程的可能性,而化学动力学则是解决如何把这种可能性变为现实性的科学。一个化学制品的生产,必须从化学热力学原理及化学动力学原理两方面考虑,才能全面地确定生产的工艺路线和进行反应器的选型与设计。

化学动力学的研究始于 19 世纪后半叶。19 世纪 60 年代,古德堡(Guldberg)和瓦格(Waage)首先提出浓度对反应速率影响的规律——质量作用定律;1889 年阿仑尼乌斯(Arrhenius)提出活化分子和活化能的概念及著名的温度对反应速率影响规律的阿仑尼乌斯方程,从而构成了宏观反应动力学的内容。这期间,化学动力学规律的研究主要依靠实验结果。20 世纪初化学动力学的研究开始深入到微观领域,1916—1918 年,路易斯(Lewis W C M)提出了关于元反应的速率理论——简单碰撞理论;1930—1935 年,在量子力学建立之后,艾琳(Eyring)

H) 鲍兰义(Polanyi M)等提出了元反应的活化络合物理论 ,试图利用反应物分子的微观性质从理论上直接计算反应速率。20 世纪 60 年代 ,由于计算机技术的发展以及分子束实验技术的开发 ,把反应速率理论的研究推向分子水平 ,发展成为微观反应动力学(或叫分子反应动态学)。但总的来说 ,化学动力学理论的发展与解决实际问题的需要仍有较大的差距 ,远不如热力学理论那样成熟 ,有待进一步的发展。

5. 界面现象与分散性质

物质在通常条件下 ,以气、液、固等聚集状态存在。当二种或二种以上聚集态共存时 ,则在不同聚集态(相)间形成界面层 ,它是在两相之间形成的厚度约为几个分子大小的一薄层。由于界面层上不对称力场的存在 ,产生了与本体相不同的许多新的性质——界面性质。若将物质分散成细小微粒构成高度分散的物质系统或将一种物质分散在另一种物质之中形成非均相的分散系统 ,则会产生许多界面现象。如日常生活中我们接触到的晨光、夕霞、彩虹、闪电、乌云、白雾、雨露、冰雹、蓝天、碧海、冰山、雪地、沙漠、草原、黄水、绿洲等自然现象和景观 ,以及生产实践和科学实验中常遇到的纺织品的染色、防止粉尘爆炸、灌水采油、浮选矿石、防毒面具防毒、固体催化剂加速反应、隐形飞机表层的纳米材料涂层、分子筛和膜分离技术等等 ,这些应用技术都与界面性质及分散性质有关。总之 ,有关界面性质和分散性质的理论与实践被广泛地应用于石油工业、化学工业、轻工业、农业、农学、医学、生物学、催化化学、海洋学、水利学、矿冶以及环境科学等多种领域。

对高等工程专科学校和高等职业技术学校 ,本着“理论以够用为度”的原则 ,按照物理化学课程的教学基本要求 ,物理化学课程中不包括量子力学、结构化学和统计热力学等内容。若某些专业对这些内容有特殊需要 ,则可另外单独设课。

虽然物理化学学科领域中的某些内容不包括在本课程基本内容之内 ,但学习时对物理化学学科领域的总体发展应该有所了解。现代物理化学发展的新动向、新趋势集中表现在 :从平衡态向非平衡态 ,从静态向动态 ,从宏观向微观 ,从体相向表面相 ,从线性向非线性 ,从纳秒向飞秒发展 ,并在材料技术、能源技术、生物技术、海洋技术、空间技术、信息技术、生态环境技术等领域中显示出靓丽的应用前景。

0.2 物理化学的研究方法

物理化学是一门自然科学 ,一般的科学研究方法对物理化学也是适用的。如事物都是一分为二的 ,矛盾是普遍存在的 ,矛盾的对立与统一——辩证唯物主义的方法 ;实践、认识、再实践这一认识论的方法 ;以数学及逻辑学为工具通过推理由特殊到一般的归纳及由一般到特殊的演绎的逻辑推理方法 ;对复杂事物进行简化 ,建立抽象的理想化模型 ,上升为理论后 ,再回到实践中加以检验这种科学模型的方法等等 ,在物理化学的研究中被普遍应用。

此外 ,由于学科本身的特殊性 ,物理化学还有自己的具有学科特征的理论研究方法 ,这就是热力学方法、量子力学方法、统计热力学方法 ,可把它们归纳为以下两种方法 :

1. 宏观方法

热力学方法属于宏观方法。热力学是以由大量粒子组成的宏观系统作为研究对象 ,以经验

概括出的热力学第一、第二定律为理论基础,引出或定义了热力学能、焓、熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数,再加上 p, V, T 这些可由实验直接测定的宏观量作为系统的宏观性质,利用这些宏观性质,经过归纳与演绎推理,得到一系列热力学公式或结论,用以解决物质变化过程的能量平衡、相平衡和反应平衡等问题。这一方法的特点是不涉及物质系统内部粒子的微观结构,只涉及物质系统变化前后状态的宏观性质。实践证明,这种宏观的热力学方法是十分可靠的,至今未发现过实践中与热力学理论所得结论相反的情况。

2. 微观方法

量子力学方法属于微观方法。量子力学是以个别的电子、原子核组成的微观系统作为研究对象,考察的是个别微观粒子的运动状态,即微观粒子在空间某体积微元中出现的概率和所允许的运动能级。将量子力学方法应用于化学领域,得到了物质的宏观性质与其微观结构关系的清晰图像。

3. 微观方法与宏观方法间的桥梁

统计热力学方法属于从微观到宏观的方法。统计热力学方法是在量子力学方法与热力学方法即微观方法与宏观方法之间架起的一座金桥,把二者有效地联系在一起。

统计热力学研究的对象与热力学研究的对象一样,都是由大量粒子组成的宏观系统。平衡统计热力学也是研究宏观系统的平衡性质,但它与热力学的研究方法不同,热力学是从宏观系统的一些可由实验直接测定的宏观性质 p, V, T 等出发,得到另一些宏观性质(热力学能、焓、熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数等),所以是从宏观到宏观的方法,而统计热力学则从组成系统的微观粒子的性质(如质量、大小、振动频率、转动惯量等)出发,通过粒子的配分函数并把它作为一个桥梁与系统的宏观热力学性质联系起来,用统计的方法推求系统的宏观热力学性质。所以,统计热力学方法是从微观到宏观的方法,它补充了热力学方法的不足,填平了从微观到宏观之间难以逾越的鸿沟。

化学动力学所用的方法则是宏观方法与微观方法的交叉、综合运用,用宏观方法构成了宏观动力学,采用微观方法则构成微观动力学。

对于高等工程专科学校和高等职业技术学校的学生,依据课程的教学基本要求,学习物理化学时只要求掌握热力学方法。

学习物理化学时,不但要学好物理化学的基本内容,即掌握必要的物理化学基本知识,而且还要注意方法的学习并积极参与实践。可以说

$$\text{知识} + \text{方法} + \text{实践} = \text{创新能力}$$

无知便无能,但有知不一定有能,只有把知识与方法相结合才会培养创造性能力。

教师在教授物理化学时应当把科学方法的教授放在重要位置。中国有句俗语,即

授人以鱼,不如授人以渔。

给人一条鱼只能美餐一次,但教给人捕鱼的方法却可使人受用终生。

0.3 物理化学的量 and 单位

1. 量、物理量

物理化学中要研究各种量之间的关系(如气体的压力、体积、温度间的关系),要掌握各种量的测量和计算,因此要正确理解量的定义和各种量的量纲和单位。

物质世界存在的状态和运动形式是多种多样的,既有大小的增减,也有性质、属性的变化。量就是反映这种运动和变化规律的一个最重要的基本概念。一些国际组织,如国际标准化组织(ISO)、国际法制计量组织(OIML)等联合制定的《国际通用计量学基本名词》一书中,把量定义为:“现象、物体或物质的可以定性区别和定量确定的一种属性。”由此定义可知,一方面,量反映了属性的大小、轻重、长短或多少等概念;另一方面,量又反映了现象、物体和物质在性质上的区别。

量是物理量的简称,物理化学中涉及到许多物理量。

2. 量的量制与量纲

在科学技术领域中,约定选取的基本量和相应导出量的特定组合叫量制。而量纲是指以量制中基本量的幂的乘积表示该量制中某量的表达式。量纲只是表示量的属性,而不是指它的大小。量纲只用于定性地描述物理量,特别是定性地给出导出量与基本量之间的关系。

常用符号表示量纲,如对量 Q 的量纲用符号写成

$$\dim Q$$

所有的量纲因素都规定用正体大写字母表示。SI 的 7 个基本量:长度、质量、时间、电流、热力学温度、物质的量、发光强度的量纲分别用 L 、 M 、 T 、 I 、 Θ 、 N 和 J 表示。在 SI 中,量 Q 的量纲一般表示为

$$\dim Q = L^{\alpha} M^{\beta} T^{\gamma} I^{\delta} \Theta^{\epsilon} N^{\zeta} J^{\eta} \quad (0-1)$$

如物理化学中熵 S 的量纲为

$$\dim S = L^2 M T^{-2} \Theta^{-1}$$

3. 量的单位与数值

从量的定义中可以看出,量有两个特征:一是可定性区别,二是可定量确定。定性区别是指量在物理属性的差别,按物理属性可把量分为诸如几何量、力学量、电学量、热学量等不同类的量;定量确定是指确定具体的量的大小。要定量确定,就要在同一类量中,选出某一特定的量作为一个称之为单位的参考量,则这一类量中的任何其他量都可用一个数与这个单位的乘积表示,而这个数就称为该量的数值。由数值乘单位就称为某一量的量值。

量可以是标量,也可以是矢量或张量。对量的定量表示,既可使用符号(量的符号),也可以使用数值与单位之积,一般可表示为