

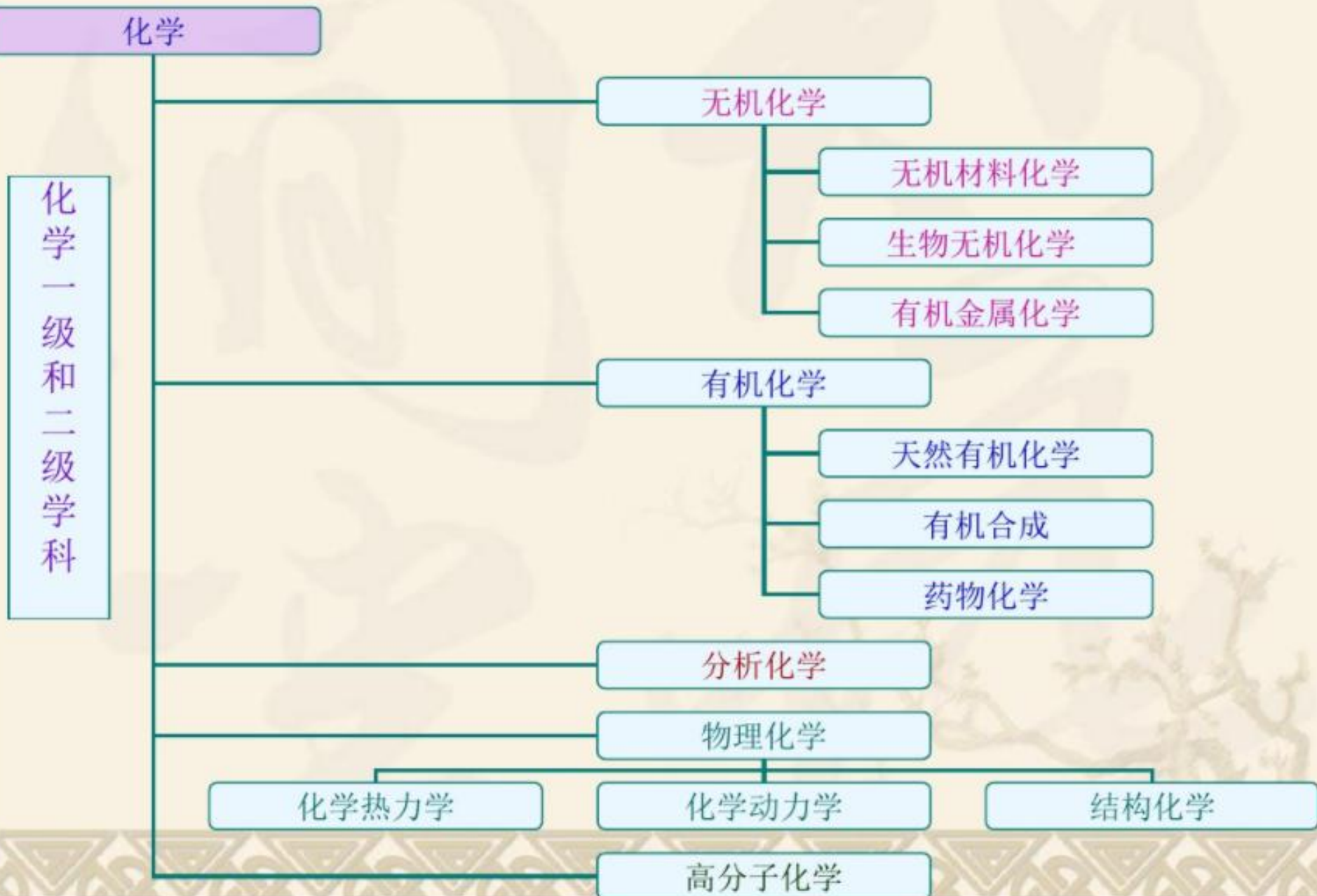


绪 论

—— 物理化学



二、化学的分支学科





化学和物理的异同

化学和物理学是自然科学中两门亲如手足的基础学科,它们的研究对象都是物质,但是它们之间也存在一个约定俗成的分工。一般地说,物理学主要探讨物质的与其组成无关的特征及物质无须联系其组成和结构的一般性质(事实上,所有物质微粒的性质都与该微粒的组成和结构有关),还要研究那些并不改变其组成和结构的变化,即物理变化。化学主要研究物质的组成和结构及其性能与组成、结构的关系。那些导致物质在组成、结构上发生改变的变化通常称为化学变化或化学反应。严格来说,物理学和化学这样的分工是不够严格的,特别是在 20 世纪,常出现你中有我、我中有你的模糊情况。尽管物理学和化学的发展都有自己的渊源和轨迹,但是类同的研究对象又使它们无论在基本概念上,还是在研究方法上都存在交叉和相互渗透。





道不同，不相为谋

在拉瓦锡和道尔顿之后,由于化学研究已步入正道,又借助于定性和定量的实验方法,化学获得了迅速的发展。在这种背景下,许多化学家沉醉于寻找和研究新的化学元素和新的化合物,忙于测定它们的组成和相对质量,并利用积累起来的丰富资料建立并确认了原子—分子论,发现了化学元素周期律,创建了有机结构理论。有些化学家似乎觉得单纯依靠化学的方法就能砌起雄伟的化学“大厦”。这时期的物理学家都忙于牛顿构建的经典物理学“大厦”的装饰和完善,似乎除了对化学发展所取得的累累成果感到惊讶外,对化学物质的深入考察并不感兴趣,众多的化学物质仅是作为理想气体、理想液体及固体而加以研究。因此乍看起来,化学家与物理学家之间存在一个“道不同,不相为谋”的状况。





你中有我，我中有你

在物理学和化学之间搭起密切联系的桥梁的是 19 世纪下半叶 开始建立的“物理化学”这一边缘学科。当化学研究深入到考察影响化学反应的诸多因素时，就会发现若化学反应在气态下进行，就必须考虑温度、压力等物理因素对化学过程的影响；若化学反应在溶液中进行，就可能有蒸发、凝固、溶解、结晶等物理过程影响化学反应的平衡。因此从事这一领域研究的化学家不仅要熟悉相关的物理学理论和实验方法，还必须善于运用这些理论和方法来指导自己对化学过程的研究，即化学研究的深入必须借助物理学研究的成果和实验技术。一些有远见的化学家明确指出，物理学和数学知识对化学研究是绝对必需的。他们身体力行地建立化学与物理学的联系，终于在1887 年创建了物理化学这一新的分支，并很快成为化学发展最辉煌的一部分。这群化学家中的代表人物就是“物理化学三剑客”。



物理化学三剑客

物理化学的创立是科学研究向纵深发展的自然结果,是许多化学家和物理学家共同努力创新的结晶,其中莱比锡学派在其中起了重要作用。当时莱比锡学派的核心人物就是被誉为“物理化学三剑客”的范霍夫(图 2-67)、奥斯特瓦尔德(F. W. Ostwald, 1853—1932, 图 2-68) 和阿伦尼乌斯(S. Arrhenius, 1859—1927, 图2-69)。



图 2-67 范霍夫



图 2-68 奥斯特瓦尔德



图 2-69 阿伦尼乌斯



物理化学内容

物理化学是以物理原理和实验技术为基础，研究化学体系的性质和行为，发现和建立化学体系的特殊规律的学科。一般公认的物理化学内容可概括为三方面：① 化学体系的宏观平衡性质(化学热力学)；② 化学体系的微观结构和性质(结构化学)；③ 化学体系的动态性(化学动力学)。





物理化学被称为理论化学

化学是自然科学中的一门重要的学科，是研究物质的组成、性质与变化的科学。由于化学研究的内容几乎涉及物质科学和分子科学的所有方面，因而近年来开始被人们称之为“中心科学”。

物理化学是用物理的原理和方法来研究化学中最基本的规律和理论，它所研究的是普遍适用于各个化学分支的理论问题，所以物理化学被称为理论化学。





物理化学的基础

化学热力学、化学动力学、量子力学、统计热力学是物理化学的四大基础。[热力学](#)能够指导化学过程反应方向、进行的程度、反应转化率等；[动力学](#)则研究化学反应速率，揭示反应的快慢。[量子力学](#)及其相关理论的创立和发展是20世纪最为深刻影响人类的事件。现代光谱、能谱等尖端分析技术都是建立在量子力学的基础上。[统计热力学](#)从微观层次阐明了热力学、动力学的基本定律和热力学函数的本质以及化学系统的性质和行为为人们实现通过计算代替实验化学的梦想打下了基础、打开了大门。





物理化学的研究方法

 **宏观方法** 热力学方法属于宏观方法。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。

 **微观方法** 量子力学方法属于微观方法。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。

 **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。





从热开始



热的简史

从“热”转出“功”的引擎演化史！

冷热不同

人类远祖对“热”的理解：太阳底下晒的石头，摸起来和阴凉处的石头不一样；浅水要比深水暖和；冬天冷，夏天热。冷热之间的不同，直接冲击了他的感官，让他马上感觉到。



热的简史

从功取热

远祖发现两根棍子摩擦会暖起来，摩擦得法时会生出火来！使劲摩擦便是“功”这个概念的开始。钻木取火使人类认识到，做功可以转化为热。越用力推或拉一个物体，会越累；或者移动物体的距离越远越累。于是乎，一个人做的功，与力和距离成正比，从而诞生了功的定义。



热的简史

用热做功

热可以用来做功是科技发展的第一步！

亚历山大城的希罗，是古希腊的科学家与数学家，在公元前后150年之间，发明了一部蒸汽机，希罗的汽轮是涡轮机和火箭的老祖宗。



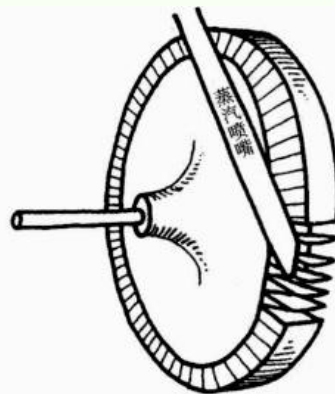
热的简史

蒸汽登场

热机的军事用途跑在民用之前。近代，活塞和气缸已让位给希罗汽轮的近亲：涡轮机。今天，蒸汽涡轮机供应了全球大部分的电力，瓦斯涡轮机则广泛应用于飞机的喷气推进动力。有些工程师相信，涡轮机最终会取代汽车活塞引擎。



首先制造出来的热机，是用来毁灭的机器，真令人伤感。

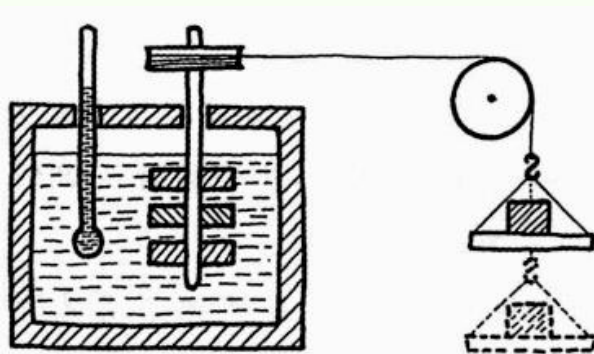


德拉瓦的蒸汽风车，早期的脉冲涡轮机之一。

热的简史

砝码加搅拌桨实验——划时代的焦耳实验

焦耳断言：对于系统的任何一个变化，所需的功的大小(因做功而改变)，与产生同样变化所需的热量(因加热而改变)，两者的比值永远是相同的。此即为功热等效性。



解决了热功转换定量关系： $4.1858 \text{ J} = 1 \text{ cal (15}^{\circ}\text{C)}$

热的简史

热机定则 (heat of rule) ——HER

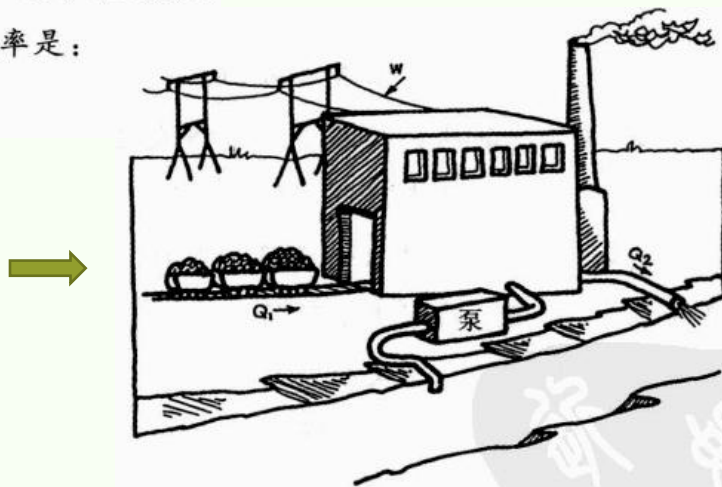
$$\frac{W}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

电力部分对HER非常感兴趣，因为他们购买燃料(Q_1)，售出电功(W)，他们期望比值越大越好，即期望 T_1 尽可能大， T_2 尽可能小。但需要警惕在应用HER的过程中会产生问题——热污染。

这些热为什么被“浪费”掉？根据“她”(HER)，我们知道发电机效率 W/Q_1 ，是“输出电力”和“发电机总耗热量”的比值。其余的都被排放到当地的“低温槽”中，一般是湖、河、湾，或是其他的水体(图 10-1)。在式(2)中，“她”(HER)明白地告诉我们，发电机可能达到的最高效率是：

$$W/Q_1 = 1 - T_2/T_1$$

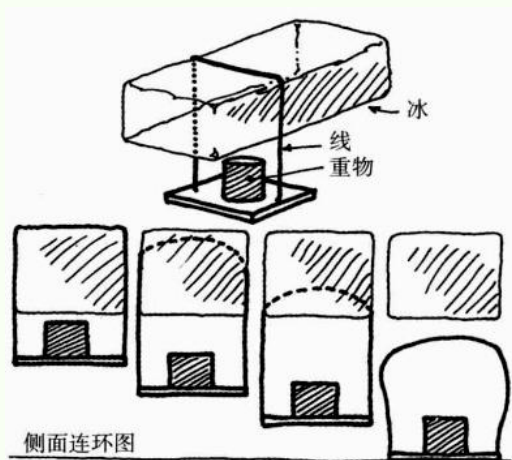
Q_2 是排出的废热，而且一定得由环境接收。电站下游水温升高，会导致水体溶氧量减少，造成了一场生态浩劫。



热的简史

加压融冰

下图用悬挂重物的细线穿过冰块，而冰块完好无损。此现象可用于解释滑冰运动，冰刀接触冰面，会有液体水形成，从而更滑溜。但是温度非常低时，如零下20℃，则人体重量不足以令冰刀压出水。



$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{dT}{dp} = \frac{T(\Delta V)}{\Delta H}$$

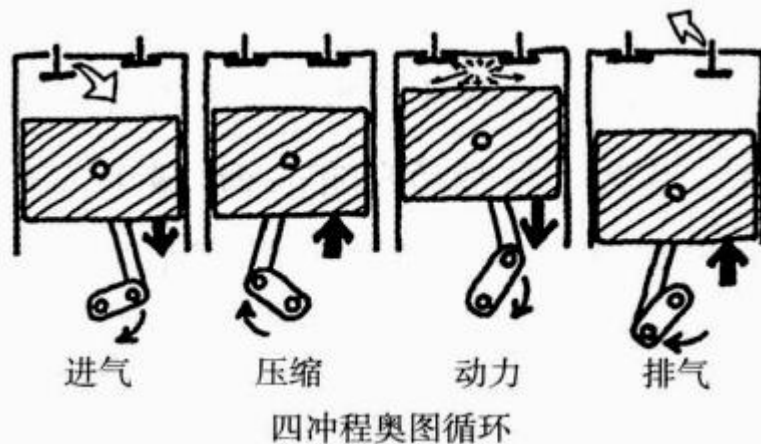
克拉佩龙方程论证了冰刀何以轻快滑过的道理



1. 进气冲程: 打开入气阀, 活塞从气缸筒顶下降, 吸入混合油气。
2. 压缩冲程: 关闭入气阀和出气阀, 活塞从气缸筒底上升压缩油气。
由于升速很快, 可看成隔热压缩, 因此压力和温度都增加。
3. 动力冲程: 活塞上升近气缸顶时, 火星点火。混合油气燃烧成为高温高压燃气, 推动活塞向下, 做功于转轴曲柄, 带动运转。
4. 排气冲程: 打开出气阀, 活塞由气缸底上升, 将燃气排出。



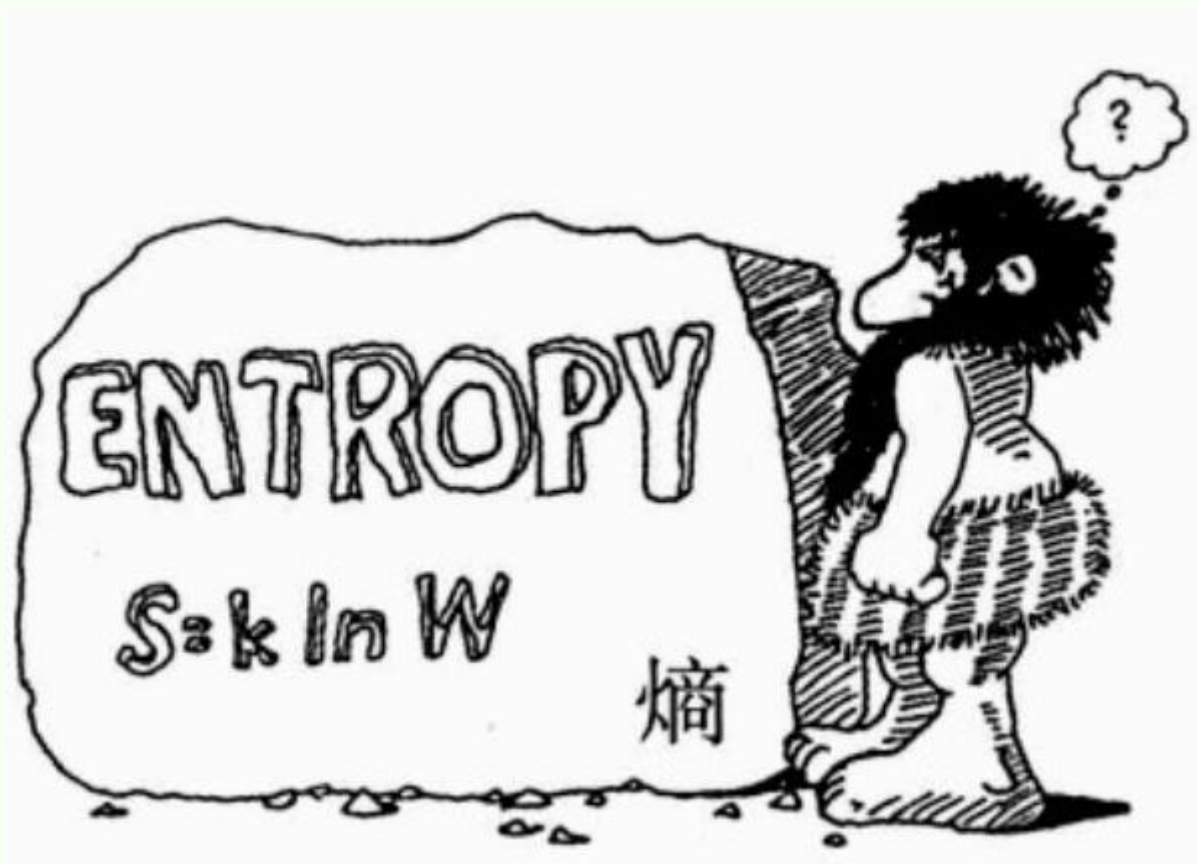
1862年, 法国人
波德罗夏设计。



1876年, 德国人
奥图实现。



进入熵的世界



但不管怎么用力瞧，也看不出融化让
“熵”位升高了。



熵将要打开一个什么样的世界，期待中……



总之，**物理化学**已成为一门无处不在的学科，
她会借你一双慧眼，让你看清化学内部最深奥的
秘密；她将给你一双翅膀，让你翱翔在化学的世
界，领略物质科学无边的魅力！





谢谢！

