

山东省试点课程优秀教材

◎林宪杰 许和允 殷保华 吴义芳 邵军 编

物理化学

Physical Chemistry



科学出版社
www.sciencep.com

山东省试点课程优秀教材

物 理 化 学

林宪杰 许和允 殷保华 吴义芳 邵 军 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是在山东省教育厅试点项目“物理化学课程改革”研究成果的基础上,结合长期的教学经验编写而成的。全书共分14章,对化学热力学、化学动力学、统计热力学等内容进行了系统的介绍,在保持物理化学理论体系的基础上,力求简明扼要,以便于在教学中使用,同时尽可能地反映物理化学的新进展。

本书可作为高等院校化学、化工类专业物理化学课程的教材,亦可供生物、医学等相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/林宪杰等编. —北京:科学出版社,2010.5
ISBN 978-7-03-027253-9

I. ①物… II. ①林… 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(2010)第 069892 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

江苏省句容市排印厂印刷

科学出版社编务公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年5月第一版 开本: B5(720×1000)

2010年5月第一次印刷 印张: 31

印数: 1—3 200 字数: 619 000

定价: 55.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

前 言

物理化学研究所有物质体系化学行为的原理和规律，涵盖从微观到宏观，对物质结构、结构与性能的关系、化学过程的机理及其行为控制的研究。物理化学是化学及在分子层次上研究物质变化的其他学科领域的理论基础。

物理化学是化学及其相关学科的一门重要基础课。作为一门课程，它承担着传授物理化学专业知识和为其他课程提供理论基础的基本功能；从教育理论的角度看，与其他任何一门课程一样，它还承担着训练学生思维，培养学生创新能力、学习能力和实践能力的重要职责。物理化学是化学领域发展最快的学科之一，内容极为丰富。作为教材，其承担的知识功能和育人功能都必须得到充分体现。但是，在目前知识更新迅速和数量剧增的时代，有限篇幅的物理化学教材不可能囊括物理化学领域的所有知识，因此，在编写教材时，如何在如此庞大的物理化学知识库中筛选内容是一个极其困难和极具挑战性的课题。另外，下面几个因素也应当予以考虑：一是经过 100 多年的发展，物理化学已经形成相当完善和严密的理论体系，其基本内容应体现物理化学的这一特点；二是在向更高层次输送人才时，物理化学及其相关学科大多考查学生物理化学知识的掌握程度，其知识体系应基本满足要求；三是物理化学课程与其他课程的密切联系和交叉渗透也必须予以兼顾，否则要么造成不能满足提供理论基础的要求、内容脱节，要么会出现不必要的重复。四是一些物理化学的前沿领域也需要在教材中予以反映，以便学生能够了解学科的最新进展。

基于上述指导思想，在认真研究物理化学课程发展趋势的基础上，结合长期的教学经验，我们精心编写了这本物理化学教材。本书写作分工如下：绪论、第 1 章和第 2 章由林宪杰编写，第 7~11 章由许和允编写，第 3 章、第 4 章和第 6 章由殷保华编写，第 5 章、第 12 章和第 14 章由吴义芳编写，第 13 章由邵军编写，全书由林宪杰统一定稿。

感谢在本书编写过程中给予指导帮助的所有专家；感谢科学出版社对本书出版给予支持。在本书编写过程中，参考了国内外出版的一些物理化学教材，在此一并向这些教材的作者表示感谢！

作者虽认真努力，但由于知识水平、理论水平和对现代教育观念的理解能力有限，教材的编写意图可能没有得到很好的体现，一些不妥的观点及内容的错误也在所难免，希望看到本书的同行专家和使用本书的读者不吝赐教。

目 录

前言

第 0 章 绪论	1
0.1 物理化学的定义、形成和发展	1
0.2 物理化学研究的内容和方法	2
0.3 物理化学的学习方法	3
第 1 章 热力学第一定律	4
1.1 热力学基本概念	4
1.1.1 系统和环境	4
1.1.2 系统的状态、状态性质和状态函数	5
1.1.3 过程与途径	6
1.1.4 热力学能(U)	6
1.1.5 热量和功	7
1.2 热力学第一定律概述	7
1.2.1 热力学第一定律的表述	7
1.2.2 热力学第一定律的数学表达式	8
1.2.3 热力学能是状态函数的证明	8
1.3 功与过程	9
1.3.1 体积功的计算	9
1.3.2 过程的可逆性	11
1.4 热量与过程	14
1.4.1 焓与热容	14
1.4.2 相变焓	18
1.4.3 化学反应焓变	19
1.5 热力学第一定律对理想气体的应用	24
1.5.1 热力学能和焓与温度的关系	24
1.5.2 绝热过程	25
1.6 理想气体的卡诺循环	28
习题	30
第 2 章 热力学第二定律	35
2.1 自发过程的共同特征	35

2.1.1	自发过程和非自发过程	35
2.1.2	自发过程的共同特征	35
2.2	热力学第二定律的表述	37
2.2.1	克劳修斯说法	37
2.2.2	开尔文说法	37
2.3	卡诺定理	38
2.3.1	卡诺定理介绍	38
2.3.2	卡诺定理的推论	40
2.3.3	不可逆循环过程的热温商	40
2.4	熵的概念	41
2.4.1	熵的引入	41
2.4.2	克劳修斯不等式	43
2.4.3	熵增原理	45
2.4.4	熵的物理意义	46
2.5	熵变的计算	46
2.5.1	简单 pVT 变化过程	46
2.5.2	相变化	49
2.6	热力学第三定律和规定熵	52
2.6.1	热力学第三定律	52
2.6.2	规定熵	52
2.6.3	化学反应过程的熵变	53
2.7	亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	53
2.7.1	亥姆霍兹自由能	54
2.7.2	吉布斯自由能	56
2.8	热力学基本方程	57
2.8.1	热力学基本方程	57
2.8.2	对应系数关系式	58
2.8.3	麦克斯韦关系式	59
2.9	ΔA 与 ΔG 的计算和应用	61
2.9.1	理想气体的恒温过程	61
2.9.2	吉布斯自由能与温度的关系	61
2.9.3	可逆相变	62
	习题	64
第 3 章	非平衡态热力学简介	67
3.1	不可逆过程中的熵变	67

3.2	局域平衡假设	68
3.3	力与流的关系和昂萨格倒易关系	70
3.3.1	力与流的关系	70
3.3.2	昂萨格倒易关系	72
3.4	化学反应的偶合	72
第 4 章	化学势	75
4.1	偏摩尔量	75
4.1.1	偏摩尔量的定义	76
4.1.2	偏摩尔量的加和公式	77
4.1.3	吉布斯-杜亥姆方程	78
4.2	化学势概述	79
4.2.1	多组分系统热力学基本方程	79
4.2.2	化学势的定义	81
4.2.3	化学势判据及其应用	82
4.3	气体的化学势	84
4.3.1	纯理想气体的化学势	84
4.3.2	混合理想气体中某组分的化学势	85
4.3.3	实际气体的化学势和逸度	87
4.4	纯固体和液体的化学势	90
4.5	理想混合物中各组分的化学势	91
4.5.1	拉乌尔定律	91
4.5.2	理想混合物	91
4.5.3	理想混合物中组分 B 的化学势	92
4.6	稀溶液中各组分的化学势	95
4.6.1	亨利定律	95
4.6.2	稀溶液	96
4.6.3	稀溶液中组分的化学势	96
4.7	实际溶液的化学势	98
4.7.1	以理想溶液为基准进行校正	99
4.7.2	以稀溶液为基准进行校正	100
4.7.3	活度和活度系数的计算	101
4.8	稀溶液的依数性	103
4.8.1	溶剂的蒸气压下降	103
4.8.2	凝固点降低	103
4.8.3	沸点升高	107

4.8.4 渗透压	107
习题	111
第 5 章 化学平衡	113
5.1 化学反应进度	113
5.2 化学反应亲和势	115
5.2.1 化学反应的平衡条件	115
5.2.2 化学反应过程中的吉布斯自由能变化	117
5.2.3 化学反应亲和势	118
5.3 化学反应等温式	119
5.3.1 化学反应等温式概述	119
5.3.2 平衡常数	120
5.4 标准反应吉布斯自由能变化	122
5.4.1 标准生成吉布斯自由能	122
5.4.2 标准反应自由能变化的计算	123
5.5 气相反应的平衡常数	125
5.5.1 理想气体化学反应	125
5.5.2 实际气体化学反应	128
5.6 复相反应的平衡常数	130
5.7 平衡常数与温度的关系	132
习题	135
第 6 章 相平衡	138
6.1 相律	138
6.1.1 相和相数	138
6.1.2 独立化学平衡数和独立浓度关系数	138
6.1.3 物种数和组分数	139
6.1.4 自由度和自由度数值	141
6.1.5 相律的推导	142
6.2 单组分系统	146
6.2.1 单组分系统的两相平衡	147
6.2.2 水的相图	153
6.3 二组分完全互溶双液系统	157
6.3.1 理想溶液的气-液平衡	158
6.3.2 实际溶液的气-液平衡	166
6.4 二组分部分互溶双液系统	170
6.4.1 具有最高临界溶解温度的相图	170

6.4.2 具有最低临界溶解温度的相图	172
6.4.3 同时具有最高和最低临界溶解温度的相图	172
6.4.4 不具有临界溶解温度的相图	173
6.5 二组分完全不互溶双液系统	173
6.5.1 完全不互溶双液系统的饱和蒸气压与沸点关系	173
6.5.2 水蒸气蒸馏	174
6.6 二组分固-液系统	175
6.6.1 具有简单低共熔混合物的系统	176
6.6.2 生成化合物的二组分固-液系统	182
6.7 生成固溶体的固-液系统	186
6.7.1 固相完全互溶系统的相图	186
6.7.2 固相部分互溶系统的相图	188
6.8 三组分系统的相图及其应用	188
6.8.1 等边三角形坐标表示法	189
6.8.2 部分互溶的三液系统	191
6.8.3 二固体和一液体的水盐系统	192
6.9 高级相变	195
6.9.1 一级相变	195
6.9.2 二级相变	196
习题	197
第7章 电解质溶液	202
7.1 电解质溶液的基本特性	202
7.1.1 正、负离子的静电相互作用	202
7.1.2 离子的水化(溶剂化)作用	203
7.1.3 离子的电迁移	204
7.2 电解质溶液的导电过程和法拉第定律	206
7.2.1 电解质溶液的导电过程	206
7.2.2 法拉第定律	208
7.3 离子的迁移数	211
7.3.1 离子的迁移数	211
7.3.2 离子迁移数的测定	214
7.4 电解质溶液的电导	216
7.4.1 电导和电导率	216
7.4.2 摩尔电导率	218
7.4.3 离子独立运动定律和离子摩尔电导率	220

7.4.4	电导的测定及其应用	221
7.5	强电解质的活度	225
7.5.1	电解质活度与离子活度的关系	225
7.5.2	离子平均活度和平均活度系数	226
7.5.3	影响离子平均活度系数的因素	228
7.5.4	德拜-休克尔极限公式	229
	习题	230
第 8 章	可逆电极过程	233
8.1	化学反应与电池	233
8.2	可逆电池	234
8.2.1	电池的表示方法	234
8.2.2	可逆电池的条件	235
8.2.3	可逆电极的种类	236
8.2.4	电池表达式与电池反应式的“互译”	239
8.3	电池电动势的测定	241
8.4	电极电势	243
8.4.1	相间电势差产生的机理	243
8.4.2	标准氢电极	246
8.4.3	任意电极的电极电势	246
8.4.4	参比电极	249
8.5	电池电动势与电池反应中各组分活度的关系	249
8.5.1	能斯特方程	249
8.5.2	电池电动势的计算	251
8.6	电动势法的应用	252
8.6.1	求化学反应的吉布斯函数变化和平衡常数	253
8.6.2	测定化学反应的熵变	254
8.6.3	测定化学反应的焓变	254
8.6.4	测定离子平均活度系数	255
8.6.5	测定 pH	256
8.6.6	电势滴定	258
	习题	259
第 9 章	不可逆电极过程	262
9.1	电极的极化与超电势	262
9.1.1	电极的极化	262
9.1.2	超电势和极化曲线	263

9.2 电解时的电极反应	266
9.2.1 阴极反应	266
9.2.2 阳极反应	267
9.3 极谱分析	268
9.4 化学电源	271
9.4.1 锌锰干电池	271
9.4.2 铅蓄电池	271
9.4.3 银锌电池	272
9.4.4 燃料电池	272
9.5 金属的电化学腐蚀和防腐	273
9.5.1 金属的电化学腐蚀机理	273
9.5.2 金属的电化学防腐	274
习题	275
第 10 章 化学动力学	277
10.1 反应速率和反应机理	278
10.1.1 化学反应速率表示法及测定	278
10.1.2 反应机理	281
10.2 浓度对反应速率的影响	282
10.2.1 反应速率方程	283
10.2.2 简单级数反应的速率方程	284
10.3 反应级数的测定	291
10.3.1 积分法	291
10.3.2 微分法	294
10.3.3 半衰期法	296
10.4 典型复杂反应的速率方程	297
10.4.1 对峙反应	297
10.4.2 平行反应	299
10.4.3 连串反应	301
10.4.4 链反应	303
10.5 温度对反应速率的影响	307
10.5.1 阿伦尼乌斯公式	308
10.5.2 活化能	309
10.5.3 活化能的测定	311
10.5.4 阿伦尼乌斯公式的应用	312
10.6 反应速率理论简介	314

10.6.1	碰撞理论	314
10.6.2	过渡状态理论	316
	习题	321
第 11 章	界面现象	327
11.1	界面吉布斯自由能与界面张力	327
11.2	弯曲液面的表面现象	330
11.2.1	弯曲液面的附加压力	330
11.2.2	毛细管现象	332
11.2.3	弯曲液面上的蒸气压	332
11.2.4	新相形成过程中的亚稳状态	333
11.3	固体表面的吸附	335
11.3.1	吸附平衡与吸附量	335
11.3.2	物理吸附和化学吸附	336
11.3.3	吸附曲线	337
11.3.4	朗缪尔单分子层吸附等温式	338
11.3.5	BET 多分子层吸附等温式	341
11.4	液体表面的吸附	342
11.4.1	液体表面的吸附	342
11.4.2	吉布斯吸附等温式	343
11.4.3	表面活性剂的分子结构	344
11.5	表面活性剂的分类及其应用	345
11.5.1	表面活性剂的分类	345
11.5.2	表面活性剂的几种重要作用	346
	习题	350
第 12 章	催化作用基础	352
12.1	催化反应的基本原理	352
12.1.1	催化剂 催化反应	352
12.1.2	催化反应的基本原理	353
12.2	均相催化	360
12.2.1	气相催化	360
12.2.2	液相催化	361
12.3	异相催化	370
12.3.1	固体催化剂的组成	370
12.3.2	催化剂表面活性中心概念	372
12.3.3	气-固异相催化反应的一般步骤	373

12.4 酶催化	378
12.5 光化学反应	382
12.5.1 光化学基本定律	382
12.5.2 光化学反应动力学	384
12.5.3 光化学反应平衡	385
12.5.4 光化学与热化学比较	386
习题	387
第 13 章 胶体和高分子溶液	389
13.1 分散系统的分类	389
13.2 溶胶的动力性质	390
13.2.1 布朗运动	390
13.2.2 扩散	391
13.2.3 沉降平衡	391
13.3 溶胶的光学性质	392
13.4 溶胶的电学性质	393
13.4.1 电动现象	393
13.4.2 胶粒带电的原因	395
13.4.3 胶粒表面的双电层	395
13.4.4 胶团结构	396
13.5 溶胶的稳定性和聚沉作用	397
13.5.1 溶胶的稳定性	397
13.5.2 溶胶的聚沉	398
13.6 溶胶的制备与净化	400
13.6.1 分散法	400
13.6.2 凝聚法	401
13.7 高分子化合物溶液	402
13.7.1 高分子溶液的渗透压与唐南平衡	403
13.7.2 高分子溶液的黏度	405
13.7.3 盐析、胶凝作用	407
习题	409
第 14 章 统计热力学	411
14.1 引言	411
14.1.1 统计热力学的研究对象和方法	411
14.1.2 统计系统的分类	412
14.1.3 微观态和分布	413

14.1.4 数学基础	414
14.2 玻耳兹曼分布定律	416
14.2.1 研究系统的特点	416
14.2.2 玻耳兹曼定理	416
14.2.3 玻耳兹曼分布定律	417
14.3 热力学定律的统计解释	424
14.3.1 热力学第一定律	424
14.3.2 热力学第二定律	426
14.3.3 热力学第三定律	430
14.4 粒子的配分函数	431
14.5 独立粒子系统热力学函数与配分函数的关系	432
14.5.1 由 N 个粒子组成的非定位系统的热力学函数关系	432
14.5.2 由 N 个粒子组成的定位系统的热力学函数关系	434
14.5.3 能量标度零点的选择及其对热力学函数的影响	436
14.6 分子配分函数的求算及应用	441
14.6.1 分子配分函数的析因子性质	441
14.6.2 各种运动形式的分子配分函数的求算及应用	443
14.6.3 分子的全配分函数	453
14.7 统计热力学对理想气体的应用	455
14.7.1 理想气体状态方程的推导	455
14.7.2 理想气体的摩尔热容	456
14.7.3 理想气体的混合熵	458
14.7.4 理想气体反应的平衡常数	459
习题	463
附录	466
附录 I 某些单质、化合物的摩尔热容、标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数及标准摩尔熵	466
附录 II 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 (298K)	477
附录 III 不同能量单位的换算关系	478
附录 IV 元素的相对原子质量表	478
附录 V 常用数学公式	479
附录 VI 常见物理和化学常数	482

第 0 章 绪 论

0.1 物理化学的定义、形成和发展

1. 物理化学的定义

化学变化种类繁多,但从本质上说都是原子或原子团的重新组合。在原子或原子团重新组合的过程中,总是伴随着温度、压力、体积等物理性质的变化和热效应、光效应、电效应等物理现象的发生;反过来,物理性质的变化和物理效应对化学反应发生、进行和限度均可产生重要的影响。科学发展的经验证明,深入探讨化学现象和物理现象之间的关系,是揭示化学变化规律的重要途径。物理化学便是借助化学现象和物理现象之间的联系,利用物理学原理和数学手段研究化学现象基本规律的学科。

2. 物理化学的形成和发展

俄国科学家罗蒙诺索夫(Lomonosov, 1711—1765)在 18 世纪中叶首先使用了“物理化学”这个名词,但物理化学学科是在 1804 年道尔顿(Dalton, 1766—1844)提出原子论、1811 年阿伏伽德罗(Avogadro, 1776—1856)建立分子论,以及热力学第一定律、第二定律建立并应用于化学过程之后才得以形成。一般认为,1887 年德国科学家奥斯特瓦尔德(Ostwald, 1853—1932)和荷兰科学家范特霍夫(van't Hoff, 1852—1911)创办《物理化学杂志》是物理化学成为一个学科的标志。

进入 20 世纪后,随着现代物理学、数学、计算机科学的进展和现代测试方法的大量涌现,物理化学的各个领域均取得了突飞猛进的发展。量子力学的创立和发展,使物理化学的研究由宏观进入微观领域;飞秒激光技术和交叉分子束技术的出现,使化学动力学的研究由静态扩展到动态;不可逆过程热力学理论、耗散结构理论、协同理论及突变理论的提出,使化学热力学的研究由平衡态转向非平衡态;低能离子散射、离子质谱、X 射线、紫外光电子能谱等技术的发展,促进了界面化学、催化科学的研究;而共振电离光谱、原子力显微镜和扫描隧道显微镜等技术的发展,促进了纳米材料和纳米结构的研究。可以说,现代化学发展的趋势和特点在物理化学中均得到了体现。

0.2 物理化学研究的内容和方法

物理化学研究化学过程最基本的规律，是整个化学学科及化工、轻工、材料、冶金、农林、医药、地质、生物及热工等学科的理论基础。物理化学研究的内容包括化学热力学、化学动力学、结构化学和统计热力学等几个方面，其研究方法亦各具特点。

1. 化学热力学

化学热力学利用热力学原理研究物质体系中的化学现象以及与化学现象密切相关的界面现象、物质聚集状态、分散体系的行为等方面的基本规律。研究化学反应中的能量效应、化学反应的方向和限度及外界因素的影响是化学热力学的主要任务。热力学以多质点组成的系统为对象，以物质体系的可测量性质和热力学函数为基础，经过严密的逻辑推理，来描述物质体系中过程变化的原理，其研究方法为宏观方法，一般不涉及系统内部粒子的结构，也不关心微观粒子的个别行为。不可逆热力学理论以及耗散结构理论的建立和发展使热力学研究从平衡态深入到非平衡态，促进了实际化学过程及生命过程的研究。

2. 化学动力学

化学动力学研究化学反应实际经历的过程、反应速率及外界因素的影响。化学动力学同时应用宏观和微观两类方法。从宏观上研究化学反应的速率、机理和规律属于宏观动力学的范畴；利用现代实验技术和量子力学方法在分子水平上研究化学反应的速率、反应途径等称为微观反应动力学。催化剂及催化作用原理是化学动力学研究的重要内容之一。

3. 结构化学

研究物质的微观结构及结构与性能之间的关系是物理化学的主要任务之一。物质微观结构的研究采用现代结构分析技术和量子力学方法，包括结构化学和量子化学两门课程。结构化学系统地研究分子和晶体的结构及结构与性能的关系；量子化学则主要研究化学键的本质，已成为解释、预测及设计分子结构与化学行为的重要手段。结构化学和量子化学是物理化学中发展最快、内容最丰富的课程。但由于结构化学多单独设课，而高等学校化学基础教育一般不涉及量子化学，故本教材中暂不包括这方面的内容。

4. 统计热力学

统计热力学研究系统宏观性质与微观性质之间的关系，它从分析单个粒子的性质和运动规律入手，运用统计方法寻求大量质点组成的物质体系的宏观规律。统计热力学是系统宏观性质和微观性质之间的桥梁。

0.3 物理化学的学习方法

作为化学及相关学科的理论基础，物理化学有着与其他化学类课程明显不同的特点：主要是较多地运用物理学的原理以及数学尤其是高等数学的方法。物理化学的上述特点决定了其内容的系统性与严密的逻辑性，也决定了对数学、物理知识及思维方式的要求。现针对本课程的特点，提出以下几点学习方法：

(1) 准确理解基本概念。物理化学将涉及很多概念，这些概念都是十分严格的。只有准确理解其真实含义和数学表达式，了解它们的使用范围才能正确加以应用。

(2) 区别对待基本公式和导出公式。物理化学的公式比较多，学习时要分清哪些是基本公式、哪些是导出公式。基本公式需要掌握，而导出公式则只需理解它的推导过程和适用条件，不要求强记。

(3) 正确对待数学推导。物理化学相对于其他基础化学课来说，要较多地用到数学知识。应当认识到，数学推导只是获得定量结果的手段，而不是目的。为了得到一些重要公式，数学上的演绎是必不可少的。但是，一定不要被推导过程所迷惑。重要的是搞清推导过程所引入的条件，因为这些条件往往就是最终所得公式的适用范围和应用条件，它比推导过程本身要重要得多。

(4) 认真进行习题演算。如果只阅读教科书而不做习题是学不好物理化学的。演算习题可以帮助我们掌握重要公式和熟悉其适用条件，锻炼运用公式的灵活性和技巧，更重要的是可加深对物理化学概念和原理的理解。物理化学的某些概念是很抽象的，习题演算可以把抽象的概念具体化，而且同一概念可以在不同类型的习题中从多个角度去深入而全面地加以认识。因此，必须重视习题演算这一培养独立思考能力的环节。

(5) 重视物理化学实验。实验在物理化学中占有十分重要的地位。通过实验不但可以亲自验证所学理论、方法的正确性，加深对抽象概念的理解，而且还能获得一定的基本操作技能，掌握一些重要的实验方法，培养实践能力和独立进行科学研究的能力。