

高等学校教材

物理化学简明教程

■ 北京化工大学
张丽丹 马丽景
贾建光 吕志 编

九江学院图书馆



1845712

1551392

高等学校教材

物理化学简明教程

Wuli Huaxue Jianming Jiaocheng

北京化工大学

张丽丹 马丽景 贾建光 吕志 编

不外借

064/
11647

九江学院图书馆
藏书章



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

1221385

内容提要

根据化工类工程教育专业认证的要求,结合教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会新近制定的“化学工程与工艺专业培养方案与规范(草案)”和“近化学类专业化学基础课教学基本要求(草案)”,兼顾相关专业的需求,天津大学、大连理工大学、浙江大学、北京化工大学四校联合编写了基础化学系列简明教程。这套系列简明教程既保证了必要的基础理论,又突出了工科专业的应用性;既着眼于化学工程与工艺专业,又适合于制药、材料、纺织、食品、环境、能源、生物学、医学、药学和农学等专业选用。

本书是其中的物理化学分册,包括热力学基本原理、多组分体系热力学、化学平衡、相平衡、电化学、化学反应动力学、统计热力学基础及表面与胶体化学。编写中注意突出应用和渗透工程意识,体现工科教材的特点;力求简明实用,符合少学时物理化学课程教学的需要。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学简明教程 / 张丽丹等编. -- 北京: 高等教育出版社, 2011.11

ISBN 978-7-04-030996-6

I. ①物… II. ①张… III. ①物理化学—高等学校—教材 IV. ①064

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第217449号

策划编辑 付春江 责任编辑 刘佳 封面设计 王洋 版式设计 杜微言
插图绘制 黄建英 责任校对 金辉 责任印制 胡晓旭

| | | | |
|------|-------------------|------|---|
| 出版发行 | 高等教育出版社 | 咨询电话 | 400-810-0598 |
| 社址 | 北京市西城区德外大街4号 | 网址 | http://www.hep.edu.cn |
| 邮政编码 | 100120 | | http://www.hep.com.cn |
| 印刷 | 北京四季青印刷厂 | 网上订购 | http://www.landracom.com |
| 开本 | 787mm×1092mm 1/16 | | http://www.landracom.com.cn |
| 印张 | 22.25 | 版次 | 2011年11月第1版 |
| 字数 | 540千字 | 印次 | 2011年11月第1次印刷 |
| 购书热线 | 010-58581118 | 定价 | 32.50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

物料号 30996-00

序

基础化学系列简明教程的编写,实现了教材体系创新。该套教材统一考虑内容取舍、不重叠,而且引进学科近代发展的新内容;各分册都“简明”而不弱化基本理论,深入浅出,言简意赅;皆能满足化学工程与工艺专业培养规范和化工类工程教育专业认证要求。

该套教材所编写的内容理论联系实际,符合工科教材的基础性、科学性、先进性和实用性,均渗透了工程意念,适应我国国情需要。而且该套教材反映了四大化学课程发展方向,吸收了国内外教学改革的新成果,如有机化学的分子模拟数字化模型、静电势能图模型的应用,既强化立体化学又提升了内容的高度。

同时该套教材体现出启发式教学、扩充知识、诱发创新的理论:如无机化学分册“生态环境与无机化学”中的“思考题”;有机化学分册中的“思考题”、“习题”及“拓展”部分;分析化学分册的拓展视窗、习题中文献阅读理解题以及穿插在正文中启发思考的提问和提示;物理化学分册中的例题和习题等,贯彻了培养学生自学能力、感悟社会责任感的教学原则。

该套教材的特点还在于:无论在深度、广度还是在学时数上皆富有弹性,便于不同专业方向、不同课程层次及不同课程体系选作教材或重要的参考书使用;对于一般的科技人员也是一套具有参考价值的好书。

王静康

2010年8月18日

前 言

随着高等学校教学改革的深入发展,有必要深入系统地研究基础课程的教学内容,删去重复陈旧的内容,增加学科发展与交叉的新知识,处理好课程内容的相对完整与课程间的融合衔接,以适于培养创新人才的要求。

在高等教育出版社和教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会化学工程与工艺专业教学指导分委员会的组织下,天津大学(无机化学)、大连理工大学(有机化学)、浙江大学(分析化学)和北京化工大学(物理化学)四校的相关教师,根据化工类工程教育专业认证的要求,结合教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会化学工程与工艺专业教学指导分委员会新近制定的“化学工程与工艺专业培养方案与规范(草案)”和化学基础课程教学指导分委员会新近制定的“近化学类专业化学基础课教学基本要求(草案)”,兼顾相关专业的需求,联合编写了《无机化学简明教程》、《有机化学简明教程》、《分析化学简明教程》和《物理化学简明教程》系列教材。在编写过程中,作者在保证必要的基本理论的前提下,注意突出工科专业的应用性;在着眼于化学工程与工艺专业的同时,又力求使该系列教材适合制药、材料、纺织、食品、环境、能源、生物学、医学、药学、农学等专业选用。

《物理化学简明教程》在满足学生继续学习化学化工专业知识所必备的基础理论的基础上,注重培养学生将所学的基础知识应用于工程实践的能力;在保证物理化学自身的系统性和逻辑性的基础上,力求做到内容系统简明、概念清晰、推理严谨,适于少学时教学需求。

全书内容共分为十章,分别为热力学基本原理(共三章)、多组分体系热力学、化学平衡、相平衡、电化学、化学反应动力学、统计热力学基础及表面和胶体化学。书中各章的编写采用“模块分类”的方式,体现各知识模块的相对独立性及模块间的有机联系。将相关知识点、物理量之间具有的相似模型进行了整合,便于学生进行类比学习,使之更深刻理解物理量之间的关联。在学习物理化学理论的同时,学习和掌握物理化学的科学思维方法,体现了教学中将物理化学理论和科学研究方法的结合。例如,对化学热力学的整合,突出了对化学热力学中能量守恒、化学反应方向性和平衡中状态函数法的科学思维方法的共性知识的认知;通过模块间的关联,将化学热力学理论、化学平衡理论和化学动力学理论相结合,并对其进行综合应用,学习如何优化反应条件(反应温度、压力及反应时间等),如何实现化工生产的可控性。

全书统一考虑内容取舍、不重叠,内容完整;精简了数学推导和过多叙述内容,做到“简明”而不弱化基本理论;引进学科近代发展的新内容,反映化学发展方向;能够满足化学工程与工艺专业培养方案与规范、化工类工程教育专业认证的基本要求。有利于老师的教学和学生自学。每章附有一定量的例题和习题,帮助学生在在学习过程中进一步加深对所学内容的理解,并运用所学的知识来分析问题,从而提高解决问题的能力。

本书中涉及诸多物理量,其符号及运算均按照国家标准及 ISO 国际标准执行,物理量的单

位采用国际单位制(SI)单位及我国的法定计量单位。

为配合本书的学习,帮助对物理化学学习内容的理解,还将陆续出版与本书配套的系列物理化学学习与解题指导、多媒体电子教案等教学参考资料。

参加本书的编写人员均多年从事物理化学教学改革和教学研究实践。各章执笔人分别是张丽丹(热力学基本原理)、吕志(多组分体系热力学、化学平衡、统计热力学基础)、贾建光(相平衡、电化学)、马丽景(化学反应动力学、表面和胶体化学)。高等教育出版社付春江、刘佳为本书出版做了大量工作,北京大学高盘良教授对本书提出了宝贵的意见。作者在此一并表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,书中的错误及不当之处在所难免,衷心希望读者批评指正并提出宝贵意见。

编者

2010年12月

目 录

| | | | |
|---|----|--|----|
| 绪论 | 1 | 第 2 章 热力学第一定律 | 19 |
| 一、物理化学的发展及研究范畴 | 1 | 第 1 节 基本概念及热力学第一定律 | 20 |
| 二、物理化学的研究方法 | 2 | 2.1.1 基本概念 | 20 |
| 三、物理化学的学习方法 | 3 | 2.1.2 热力学第一定律 | 24 |
| 第 1 章 气体的性质及状态方程 | 5 | 第 2 节 等容热、等压热、焓及摩尔热容 | 25 |
| 第 1 节 理想气体 p 、 V 、 T 性质及其 状态方程 | 5 | 2.2.1 等容热 | 25 |
| 1.1.1 三个低压定律 | 5 | 2.2.2 等压热和焓 | 25 |
| 1.1.2 理想气体状态方程 | 6 | 2.2.3 理想气体热力学能和焓 | 26 |
| 1.1.3 外推法导出摩尔气体常数 R | 6 | 2.2.4 摩尔热容 | 27 |
| 1.1.4 道尔顿分压定律及阿马加分 体积定律 | 6 | 第 3 节 热力学第一定律在理想气体 p 、 V 、 T 变化过程中的应用 | 30 |
| 第 2 节 实际气体与理想气体的偏差及其 液化 | 8 | 2.3.1 理想气体等温过程 | 30 |
| 1.2.1 实际气体与理想气体的偏差 | 8 | 2.3.2 理想气体等容过程 | 31 |
| 1.2.2 液体的饱和蒸气压及 CO_2 气体 的液化 | 9 | 2.3.3 理想气体等压过程 | 31 |
| 1.2.3 临界状态及其临界性质 | 10 | 2.3.4 理想气体绝热过程 | 32 |
| 第 3 节 范德华状态方程 | 11 | 第 4 节 热力学第一定律在纯物质相变 过程中的应用 | 35 |
| 1.3.1 压力修正 | 11 | 2.4.1 基本概念 | 35 |
| 1.3.2 体积的修正 | 12 | 2.4.2 摩尔相变焓及其与温度的关系 | 35 |
| 1.3.3 范德华参数与临界参数的关系 | 12 | 2.4.3 纯物质可逆相变过程的热力学 性质 | 36 |
| 第 4 节 对应状态原理及普遍化压缩 因子图 | 13 | 2.4.4 纯物质不可逆相变过程的热力学 性质 | 36 |
| 1.4.1 压缩因子 Z | 14 | 第 5 节 热力学第一定律在化学变化过程 中的应用 | 38 |
| 1.4.2 对比参数 | 14 | 2.5.1 化学反应热效应 | 38 |
| 1.4.3 对应状态原理 | 14 | 2.5.2 化学反应的等容热和等压热 | 38 |
| 1.4.4 普遍化压缩因子图 | 15 | 2.5.3 化学反应的摩尔反应焓 | 39 |
| * 分子间的相互作用力 | 17 | 2.5.4 化学反应的标准摩尔反应焓 | 40 |
| 习题 | 18 | 2.5.5 化学反应的摩尔反应焓与标准 摩尔反应焓的关系 | 41 |
| | | 2.5.6 标准摩尔生成焓及其与标准摩尔 反应焓的关系 | 41 |

| | | | |
|---|----|---|----|
| 2.5.7 标准摩尔燃烧焓及其与标准摩尔反应焓的关系 | 43 | 3.7.2 能斯特热定理 | 66 |
| 2.5.8 摩尔反应焓与温度的关系 | 44 | 3.7.3 热力学第三定律 | 67 |
| 2.5.9 最高火焰温度和最高爆炸温度的计算 | 45 | 3.7.4 规定熵、标准熵及标准摩尔熵 | 68 |
| 第6节 热力学第一定律在实际气体中的应用 | 46 | 3.7.5 化学反应的标准摩尔反应熵 | 68 |
| 2.6.1 节流膨胀 | 47 | 3.7.6 化学反应的标准摩尔反应熵与温度的关系 | 69 |
| 2.6.2 焦耳-汤姆孙实验 | 47 | 第8节 亥姆霍兹函数及吉布斯函数 | 70 |
| 2.6.3 节流膨胀的热力学性质 | 48 | 3.8.1 亥姆霍兹函数及其判据 | 70 |
| 2.6.4 转换曲线 | 49 | 3.8.2 吉布斯函数及其判据 | 71 |
| 习题 | 49 | 3.8.3 ΔA 和 ΔG 的计算 | 72 |
| 第3章 热力学第二定律 | 52 | 第9节 热力学基本方程 | 74 |
| 第1节 自发过程及其共性 | 52 | 3.9.1 热力学基本方程 | 74 |
| 第2节 卡诺循环 | 53 | 3.9.2 麦克斯韦关系式 | 76 |
| 3.2.1 热机及热机效率 | 53 | 3.9.3 熵的其他特性关系式 | 78 |
| 3.2.2 卡诺循环 | 53 | 3.9.4 三变量偏微分关系式 | 78 |
| 第3节 热力学第二定律 | 55 | 第10节 热力学基本方程在纯物质两相平衡中的应用 | 79 |
| 3.3.1 热力学第二定律 | 55 | 3.10.1 克拉贝龙方程 | 79 |
| 3.3.2 卡诺定理及其推论 | 56 | 3.10.2 克劳修斯-克拉贝龙方程 | 80 |
| 第4节 熵及熵判据 | 57 | 习题 | 80 |
| 3.4.1 熵的定义 | 57 | 第4章 多组分系统热力学 | 83 |
| 3.4.2 克劳修斯不等式及熵判据 | 59 | 第1节 偏摩尔量 | 84 |
| 第5节 简单 p、V、T 变化过程中的熵变计算 | 61 | 4.1.1 偏摩尔量的定义 | 84 |
| 3.5.1 等温过程的熵变计算 | 61 | 4.1.2 偏摩尔量的物理意义 | 85 |
| 3.5.2 等容变温过程的熵变计算 | 61 | 4.1.3 不同组分同一偏摩尔量之间的关系——吉布斯-杜亥姆方程 | 86 |
| 3.5.3 等压变温过程的熵变计算 | 62 | 4.1.4 同一组分不同偏摩尔量之间的关系 | 86 |
| 3.5.4 理想气体绝热过程的熵变计算 | 62 | 第2节 化学势和化学势判据 | 87 |
| 3.5.5 理想气体等温混合过程的熵变计算 | 64 | 4.2.1 化学势的定义 | 87 |
| 第6节 相变过程的熵变计算 | 64 | 4.2.2 化学势判据 | 88 |
| 3.6.1 可逆相变过程的熵变计算 | 64 | 第3节 气体的化学势 | 89 |
| 3.6.2 不可逆相变过程的熵变计算 | 65 | 4.3.1 气体的标准化学势 | 89 |
| 第7节 热力学第三定律及化学变化过程中的熵变计算 | 66 | 4.3.2 纯理想气体的化学势 | 90 |
| 3.7.1 熵的物理意义 | 66 | 4.3.3 混合理想气体的化学势 | 90 |
| | | 4.3.4 纯实际气体的化学势 | 90 |
| | | 4.3.5 混合实际气体的化学势 | 91 |

| | | | |
|--------------------------------|-----|--------------------------------------|-----|
| 4.3.6 逸度与逸度因子 | 92 | 第5节 其他因素对平衡转化率的影响 | 127 |
| 第4节 液态混合物中各组分的化学势 | 94 | 5.5.1 压力对平衡转化率的影响 | 127 |
| 4.4.1 拉乌尔定律 | 94 | 5.5.2 惰性气体对平衡转化率的影响 | 128 |
| 4.4.2 理想液态混合物中任一组分的 化学势 | 94 | 5.5.3 投料比对平衡转化率的影响 | 129 |
| 4.4.3 理想液态混合物的混合性质 | 96 | 第6节 同时平衡 | 130 |
| 4.4.4 实际液态混合物中任一组分的 化学势 | 97 | 5.6.1 同时反应 | 130 |
| 第5节 溶液中各组分的化学势 | 98 | 5.6.2 偶合反应 | 132 |
| 4.5.1 亨利定律 | 98 | 习题 | 132 |
| 4.5.2 理想稀溶液中溶剂的化学势 | 99 | 第6章 相平衡 | 135 |
| 4.5.3 理想稀溶液中溶质的化学势 | 99 | 第1节 基本概念及相律 | 135 |
| 4.5.4 稀溶液的依数性 | 101 | 6.1.1 相图 | 135 |
| 4.5.5 实际溶液中各组分的化学势 | 104 | 6.1.2 相及相数 | 135 |
| 第6节 活度的测定 | 105 | 6.1.3 物种及物种数 | 136 |
| 4.6.1 溶液中挥发性物质活度的测定 | 105 | 6.1.4 自由度及自由度数 | 136 |
| 4.6.2 溶液中非挥发性溶质活度的测定 | 106 | 6.1.5 相律 | 136 |
| 习题 | 107 | 一、单组分系统的相平衡 | 138 |
| 第5章 化学平衡 | 109 | 第2节 单组分系统的相图 | 138 |
| 第1节 化学反应的方向和限度 | 109 | 6.2.1 单组分系统两相平衡的边界条件 | 138 |
| 5.1.1 化学反应平衡条件 | 109 | 6.2.2 单组分系统的相图 | 139 |
| 5.1.2 化学反应等温方程与标准平衡 常数 | 112 | 二、二组分系统的相图 | 140 |
| 第2节 各种反应类型的化学平衡 | 114 | 第3节 液相完全互溶系统的二组分 气-液平衡相图 | 141 |
| 5.2.1 理想气体化学反应平衡 | 114 | 6.3.1 理想液态混合系统的气-液 平衡相图 | 141 |
| 5.2.2 有纯凝聚态物质参加的理想 气体化学反应平衡 | 115 | 6.3.2 真实液态混合系统的气-液 平衡相图 | 144 |
| 5.2.3 实际气体化学反应平衡 | 116 | 第4节 部分互溶及完全不互溶二组分 系统相图 | 147 |
| 5.2.4 液态混合物中的化学反应平衡 | 118 | 6.4.1 液相部分互溶的液-液平衡相图 | 147 |
| 5.2.5 溶液中的化学反应平衡 | 119 | 6.4.2 液相部分互溶的气-液平衡相图 | 149 |
| 第3节 化学反应平衡常数的确定和应用 | 120 | 6.4.3 液相完全不互溶的气-液 平衡相图 | 149 |
| 5.3.1 化学反应平衡常数的实验测定 | 120 | 第5节 固相完全不互溶的二组分固-液 平衡系统相图 | 150 |
| 5.3.2 标准平衡常数的热力学计算 | 121 | 6.5.1 相图的绘制 | 150 |
| 5.3.3 化学反应平衡转化率的计算 | 123 | 6.5.2 具有简单低共熔点的二组分 固-液平衡系统 | 152 |
| 第4节 温度对化学反应平衡常数的影响 | 124 | | |
| 5.4.1 范特霍夫方程 | 124 | | |
| 5.4.2 不同温度下平衡常数的计算 | 125 | | |

| | | | |
|--------------------------------------|-----|---|-----|
| 6.5.3 形成化合物的二组分固-液平衡系统 | 153 | 统计热力学表达式 | 176 |
| 第6节 固相部分及完全互溶的二组分固-液平衡系统相图 | 155 | 7.4.2 独立定域子系统热力学函数的统计热力学表达式 | 177 |
| 6.6.1 固相部分互溶的二组分固-液平衡系统 | 155 | 7.4.3 应用举例 | 177 |
| 6.6.2 固相完全互溶二组分固-液平衡相图 | 156 | 习题 | 183 |
| 6.6.3 区域熔炼 | 157 | 第8章 电化学 | 185 |
| 三、三组分系统的相图 | 157 | 一、电解质溶液理论 | 185 |
| 第7节 三组分系统液-液平衡相图简介 | 158 | 第1节 电解质溶液的导电机理及法拉第定律 | 185 |
| 6.7.1 三组分系统的坐标表示法 | 158 | 8.1.1 电解质溶液的导电机理 | 185 |
| 6.7.2 部分互溶的三组分系统液-液平衡相图 | 159 | 8.1.2 法拉第定律 | 186 |
| 习题 | 160 | 第2节 离子的迁移数 | 188 |
| 第7章 统计热力学初步 | 163 | 8.2.1 离子的电迁移 | 188 |
| 第1节 粒子的微观运动 | 164 | 8.2.2 离子的迁移数 | 189 |
| 7.1.1 分子的运动状态 | 164 | 8.2.3 离子迁移数的测定 | 190 |
| 7.1.2 状态分布和能级分布 | 165 | 第3节 电解质溶液的电导、电导率及摩尔电导率 | 192 |
| 7.1.3 独立子系统能级分布微观状态数 W_D | 166 | 8.3.1 电导、电导率及摩尔电导率 | 192 |
| 7.1.4 等概率假设 | 167 | 8.3.2 电解质溶液电导的测定 | 193 |
| 7.1.5 最概然分布和抽取最大项原理 | 168 | 8.3.3 电解质溶液的电导率、摩尔电导率与浓度的关系 | 194 |
| 第2节 玻耳兹曼分布定律 | 169 | 8.3.4 离子的独立运动定律及无限稀释摩尔电导率 | 196 |
| 7.2.1 玻耳兹曼熵定理 | 169 | 第4节 电导测定的应用 | 197 |
| 7.2.2 玻耳兹曼分布定律 | 170 | 8.4.1 测定水的纯度 | 197 |
| 7.2.3 配分函数 q 的定义及其物理意义 | 171 | 8.4.2 计算弱电解质的解离度及解离平衡常数 | 198 |
| 7.2.4 配分函数的析因子性 | 171 | 8.4.3 测定难溶盐的溶解度 | 198 |
| 7.2.5 能量零点的选择及其对配分函数的影响 | 172 | 8.4.4 电导滴定 | 199 |
| 第3节 配分函数的计算 | 173 | 第5节 电解质溶液的平均活度、平均活度因子及德拜-休克尔极限公式 | 199 |
| 7.3.1 平动配分函数 | 173 | 8.5.1 电解质溶液的平均活度及平均活度因子 | 199 |
| 7.3.2 双原子分子的转动配分函数 | 174 | 8.5.2 离子强度 | 201 |
| 7.3.3 振动配分函数 | 175 | 8.5.3 德拜-休克尔极限公式 | 202 |
| 7.3.4 电子运动和核自旋运动配分函数 | 175 | 二、原电池 | 203 |
| 第4节 独立子系统热力学函数的统计热力学表达式及其应用举例 | 176 | 第6节 可逆电池及电池的表示 | 203 |
| 7.4.1 独立离域子系统热力学函数的 | | 8.6.1 可逆电池 | 204 |

| | | | |
|--|-----|------------------------------------|-----|
| 8.6.2 原电池的表示 | 206 | 9.1.5 质量作用定律 | 232 |
| 第7节 原电池的电动势及测量 | 207 | 9.1.6 反应速率常数 | 233 |
| 8.7.1 电池电动势 | 207 | 9.1.7 反应级数 | 234 |
| 8.7.2 界面电势差的产生 | 207 | 第2节 简单级数反应的积分速率方程及其特点 | 234 |
| 8.7.3 电池电动势的测定 | 208 | 9.2.1 零级反应 | 235 |
| 8.7.4 电池电动势与电解质溶液活度的关系——电池反应的能斯特方程 | 209 | 9.2.2 一级反应 | 236 |
| 第8节 可逆电池的热力学 | 209 | 9.2.3 二级反应 | 238 |
| 8.8.1 电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 及 $\Delta_r S_m$ | 210 | 9.2.4 n 级反应 | 241 |
| 8.8.2 电池可逆放电时的热效应 | 210 | 第3节 简单级数的反应速率方程的确定 | 241 |
| 8.8.3 电池反应的标准热力学平衡常数 K^\ominus | 211 | 9.3.1 微分法确定反应级数及速率常数 | 242 |
| 第9节 电极电势 | 212 | 9.3.2 积分法确定反应级数及速率常数 | 244 |
| 8.9.1 电极电势的定义 | 212 | 9.3.3 半衰期法确定反应级数 | 247 |
| 8.9.2 标准氢电极 | 213 | 9.3.4 多种反应物参与的反应速率方程 | 248 |
| 8.9.3 电极电势的能斯特方程 | 213 | 第4节 温度对反应速率的影响 | 249 |
| 8.9.4 电池电动势的计算 | 215 | 9.4.1 范特霍夫经验规则 | 250 |
| 第10节 电极的种类 | 215 | 9.4.2 阿伦尼乌斯经验式 | 250 |
| 8.10.1 第一类电极 | 216 | 9.4.3 阿伦尼乌斯活化能 | 251 |
| 8.10.2 第二类电极 | 217 | 第5节 典型复合反应及其特点 | 253 |
| 8.10.3 第三类电极 | 217 | 9.5.1 对行反应 | 253 |
| 第11节 原电池的设计及应用 | 218 | 9.5.2 平行反应 | 255 |
| 三、电解池 | 221 | 9.5.3 连串反应 | 257 |
| 第12节 分解电压 | 221 | 9.5.4 复杂反应速率的近似处理 | 259 |
| 第13节 极化作用 | 223 | 第6节 链反应 | 261 |
| 8.13.1 电化学极化 | 223 | 9.6.1 直链反应 | 261 |
| 8.13.2 浓差极化 | 223 | 9.6.2 支链反应与爆炸界限 | 262 |
| 8.13.3 超电势 | 224 | 第7节 基元反应的速率理论 | 264 |
| 8.13.4 极化曲线的测定 | 225 | 9.7.1 碰撞理论 | 264 |
| 第14节 电解时电极上的竞争反应 | 226 | 9.7.2 过渡状态理论简介 | 267 |
| 习题 | 227 | 第8节 光化反应 | 270 |
| 第9章 化学反应动力学基础 | 230 | 9.8.1 光化反应的基本概念 | 270 |
| 第1节 化学反应动力学的基本概念 | 230 | 9.8.2 光化学定律 | 271 |
| 9.1.1 化学反应速率的定义 | 230 | 9.8.3 光化反应动力学方程 | 272 |
| 9.1.2 基元反应与复合反应 | 231 | 9.8.4 光化平衡及温度的影响 | 272 |
| 9.1.3 反应分子数 | 232 | 9.8.5 光化反应的特点 | 273 |
| 9.1.4 化学反应速率方程 | 232 | 9.8.6 光化反应的应用实例 | 273 |
| | | 第9节 催化反应 | 274 |
| | | 9.9.1 催化反应的基本概念 | 274 |

| | | | |
|-----------------------------------|-----|---|-----|
| * 9.9.2 气-固相催化反应及其动力学规律 | 276 | 10.6.2 憎液溶胶与大分子溶液 | 311 |
| * 9.9.3 催化新材料 | 279 | 第7节 溶胶的光学性质 | 312 |
| 习题 | 280 | 10.7.1 丁达尔效应 | 312 |
| 第10章 界面现象与胶体 | 285 | 10.7.2 瑞利公式 | 312 |
| 一、界面现象 | 285 | 第8节 溶胶的动力性质 | 313 |
| 第1节 表面张力和表面吉布斯函数 | 286 | 10.8.1 布朗运动 | 313 |
| 10.1.1 表面张力 | 286 | 10.8.2 扩散作用 | 314 |
| 10.1.2 表面功与表面吉布斯函数 | 287 | 10.8.3 沉降和沉降平衡 | 315 |
| 10.1.3 表面热力学基本关系式 | 288 | 第9节 溶胶的电学性质 | 315 |
| 10.1.4 影响表面张力的因素 | 288 | 10.9.1 电泳与电渗 | 316 |
| 第2节 液气界面——弯曲液面的性质 | 289 | 10.9.2 胶团的结构 | 316 |
| 10.2.1 弯曲液面的附加压力及拉普拉斯方程 | 289 | 10.9.3 斯特恩扩散双电层与 ζ 电势 | 318 |
| 10.2.2 毛细现象 | 291 | 第10节 溶胶的稳定与聚沉 | 319 |
| 10.2.3 微小液滴的蒸气压和开尔文方程 | 292 | 10.10.1 电解质的聚沉作用 | 319 |
| 10.2.4 亚稳状态和新相的生成 | 293 | 10.10.2 大分子化合物的聚沉作用 | 320 |
| 第3节 固液界面——润湿现象与接触角 | 295 | 第11节 溶胶的制备与净化 | 321 |
| 10.3.1 固体表面的润湿 | 295 | 10.11.1 溶胶的制备 | 321 |
| 10.3.2 接触角与杨方程式 | 295 | 10.11.2 溶胶的净化 | 322 |
| 10.3.3 铺展 | 296 | 第12节 乳状液 | 323 |
| 第4节 固气界面——固体表面上的吸附现象 | 297 | 10.12.1 乳化与破乳 | 323 |
| 10.4.1 物理吸附与化学吸附 | 297 | 10.12.2 微乳状液 | 324 |
| 10.4.2 吸附量、吸附热及吸附曲线 | 298 | 习题 | 324 |
| 10.4.3 弗罗因德利希吸附等温式 | 300 | 附录 | 328 |
| 10.4.4 朗缪尔吸附等温式 | 301 | 1. 国际单位制 | 328 |
| * 10.4.5 多分子层吸附理论——BET公式 | 304 | 2. 符号说明 | 330 |
| 第5节 溶液的表面吸附——表面活性剂 | 304 | 3. 某些物质的临界参数 | 332 |
| 10.5.1 溶液的表面张力和吸附现象 | 304 | 4. 一些气体的摩尔定压热容和温度的关系 | 332 |
| 10.5.2 吉布斯吸附等温式 | 305 | 5. 一些物质 298.15 K 下的热力学数据 | 333 |
| 10.5.3 表面活性剂 | 306 | 6. 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}, 25^\circ \text{C}$) | 338 |
| 二、胶体系统 | 310 | 7. 一些气体 298.15 K 下的自由能函数和焓函数 ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$) | 339 |
| 第6节 胶体分散系统的分类及基本特征 | 311 | 8. 拉格朗日待定因子法 | 339 |
| 10.6.1 胶体的概念及分类 | 311 | 9. 拉格朗日待定因子法求最概然能级分布数 | 341 |

绪 论

一、物理化学的发展及研究范畴

化学是研究物质结构、性质及变化的一门科学,其研究内容十分广泛,几乎涉及物质及分子科学的各个方面,与人们的日常生活、工业生产、能源、环境等密切相关。物理化学作为化学的一个重要分支,是研究物质系统中各种化学反应的原理及变化规律的一门学科。相对于化学中的其他学科来说,物理化学是研究物质系统的状态及其变化中最基本、最一般性规律的学科。因此,物理化学是研究化学及相关学科的理论基础。

化学与物理学之间有着十分密切的联系。一般来说,系统中发生化学反应时总会伴随着物理变化,如体积、压力、温度等变化及光学性质等相关物理现象的变化,进行燃烧反应时会放出大量的热等;同时,系统的温度、压力、电场、磁场、光照等外界因素的作用也会对化学反应产生影响,如改变光化学反应中入射光的强度、波长等会影响反应速率甚至反应产物的种类。这些事实充分说明,一个化学反应的发生和进行都与相关的物理现象之间存在着非常密切的联系,这些物理现象正是化学反应进行的宏观标志,也是化学反应的宏观表现。物理化学正是通过研究这些物理现象与化学变化之间的关系,来探求系统发生变化时的一般性、普适化规律的一门学科。

物理化学的发展始于19世纪下半叶,当时由于蒸汽机的出现与使用使科学技术得到了迅速的发展,物理化学也在这一时期得以建立和发展。1887年德国科学家奥斯特瓦尔德(W. Ostwald)和荷兰科学家范托夫(J. H. van't Hoff)联合创办了《物理化学杂志》,标志着物理化学学科的诞生。进入20世纪后,随着工业技术及相关学科特别是物理学及计算机技术的发展,各种先进测试技术的大量涌现使物理化学得以快速发展,形成了从宏观到微观、从体相到表面、从静态到动态以及从定性到定量、从平衡态到非平衡态的发展趋势。与此同时,物理化学还通过与其他学科的相互交叉渗透,形成了如材料物理化学、物理有机化学、计算化学等新的交叉学科领域,使物理化学的研究范围得到了进一步的扩展和延伸。

现代物理化学是建立在热力学、动力学、量子力学及统计力学的基础上,以化学热力学、化学动力学、结构化学、量子化学、统计热力学为基本研究内容的一门学科,主要研究和解决以下几个方面的问题:

1. 研究化学反应的方向和限度问题

化学热力学是建立在热力学定律的基础上,研究平衡态系统的宏观物理化学性质及变化规律的物理化学分支。研究系统在指定条件下发生变化的方向,在系统进行的方向上能够达到的限度,以及变化时所涉及的能量转换关系等。因此,化学热力学是研究化学反应的方向性和平衡相关的问题。化学热力学也可以为设计新的化学反应路线进行可能性的预测。

2. 研究化学反应速率和反应机理问题

在化学热力学研究的基础上,通过引入时间变量后,可以研究化学反应的速率及反应机理

(历程)等,研究各种外界因素(如温度、压力、催化剂等)对化学反应速率的影响,研究在一定条件下化学反应进行的程度以及如何通过控制反应速率来获得需要的目标产物,如何有效地抑制副反应的发生等。因此,通过化学动力学的研究可以得到实际进行的化学反应所需控制的工艺条件。化学热力学和化学动力学共同构成了经典物理化学的主要内容。

3. 研究物质结构与性能关系问题

在经典物理化学中,无论是化学热力学还是化学动力学,其研究的对象都是由大量粒子(原子、分子)所构成的宏观系统。从本质上来说,系统的宏观性质是由构成系统的微观粒子的结构和性质所决定的。为了探寻化学反应特性和物质结构的内在联系,又形成了以量子力学为基础的量子化学、以统计力学为基础的统计热力学,以及研究物质的分子结构、表面结构等的结构化学。从而可以从微观的角度阐述化学键的形成理论、系统中单个粒子的运动行为、物质的表面结构和内部结构等角度对物质结构的认识及其与物质性质的关系。由于系统的宏观性质并非其微观性质的简单加和,如何通过系统的微观结构和性质来研究系统的宏观性质,建立起物质结构与性能的关系,构成了物理化学的另一个重要分支。

总之,物理化学涵盖了对物质系统的宏观、微观性质及其相互关系、系统的动态性质等各个方面的规律性研究,其基本原理、基本定律及研究方法也已经在与物质性质及变化相关的所有学科领域中得到了广泛的应用。如上的三个分支并不是各自独立的,三者之间的有机结合形成了从微观到宏观的系统的化学理论。本书着重介绍物理化学的基础知识部分,包括化学热力学的基本原理及其平衡理论,化学动力学的基本原理及其应用,电化学、界面化学及其应用,以及统计热力学基础。

二、物理化学的研究方法

化学是一门实验科学,物理化学是化学的一个重要分支,它的发展过程与实践紧密结合。物理化学的研究方法和其他一般的科学研究方法有着共同之处。人们在生产实践中对人类社会及自然界的规律进行分析研究、总结规律并上升为理论,然后将其再应用于实践。在科学研究中,人们运用已有的知识对自然现象进行分析、判断、归纳和推理,从而提出假说和建立模型,通过假说和建立的模型进一步进行科学实验,若与科学事实吻合,则假说及模型将成为理论,用于指导生产实践。这就是“实践—认识—再实践—再认识”的科学认识过程,物理化学也是如此。

21世纪,科学技术迅速发展,交叉学科不断涌现,同时将化学学科的发展推向了一个更高的阶段。人们通过现代的物理手段、信息技术及计算方法使得合成化学可以实现从分子设计出发,得到合理的合成路线及合成方法,继而进行实验合成。对于物质性质及变化规律的研究,从理想的模型出发进行理想与实际差异的修正得到实际系统的模型,从而用于指导科学实践。例如,从理想气体、理想液态混合物及理想稀溶液的模型得到实际气体及实际溶液的模型等。同时,科学研究中的归纳、演绎、建立模型、数学统计等方法均适用于物理化学的研究。

在物理化学的热力学研究中,基于热力学第一定律和热力学第二定律,经过逻辑推论研究建立了若干个状态函数,实现了各种物理变化过程及化学变化过程的能量守恒计算及变化过程的方向性和限度判断。化学动力学的速率理论和反应机理的研究基于现代物理学的发展和进步,已经实现了化学反应过程的可控性,飞秒级的化学反应动力学的研究,将化学反应理论的研究推向了新的阶段。纳米材料科学的发展、界面化学及结构化学的新的研究,使人们可以通过物质的结构与性能关系规律实现新型功能材料的设计及制备。这些物理化学的理论和实验方法在化学

研究中起到重要的作用。科学技术在不断进步,新的化学研究方法在不断出现,在学习传统研究方法的同时不断去开拓新的研究领域,是时代对新一代化学工作者的希望。

三、物理化学的学习方法

物理化学是研究物质系统的化学变化及其规律的学科,具有较强的逻辑关系。读者在学习时,在掌握物理化学基本理论的同时更要学习科学家的科学思维方法,学习一个科学原理的发现、推理、验证,并得出科学规律及用于解决实际问题的过程。在学习时结合个人的特点,找出适合自身的学习方法,下面几点供读者在学习时参考。

1. 学习物理化学解决问题的科学思维方法

学习物理化学时,不仅要学习掌握科学的基本理论,更为重要的是要学习和理解科学家分析、解决问题的逻辑思维方法。例如,物理化学中热力学定律的建立就是科学家们通过对大量自然现象及实验现象的归纳、总结,从中找出具有普遍性、规律性的东西,在此基础上进行合理的推论、演绎,并通过不断的实验验证而得到的。在热力学的研究中,采用建立热力学基础数据并结合状态函数法的思想,可以解决物质的简单 p 、 V 、 T 变化、化学变化及相变化过程的能量计算、方向性及限度的判断。又如,在物理化学中处理复杂问题时常常采用简化处理的方法,即首先要抓住主要矛盾、忽略次要因素,利用已有的知识提出合理的假设、建立模型,通过数学变换导出简单结果,再对其进行修正处理从而达到对复杂问题的解决方法。这些都是物理化学研究的精髓,通过学习物理化学达到理解和掌握这些解决问题的方法,就如同我们拿到了开启大门的钥匙,使我们能够在今后的学习或工作中得到更多的启示。

2. 抓出各章节的重点及相互之间的联系

物理化学每章中都有要解决的主要问题,抓住这个主要问题是学好本章或本部分内容的关键。同时,还要注意章节之间的有机联系,通过学习思考将这些知识形成一个知识链条联系起来,做到将所学的知识融会贯通。如化学热力学部分所要解决的主要问题是系统变化的方向性和限度以及伴随的能量转换问题,这是热力学部分的核心。热力学原理的内容都是围绕如何解决这个问题而展开的,虽然在针对不同系统时提出了不同的处理方法并因此得到了众多的计算公式,但是这仅仅是解决主要问题的不同途径。在处理热力学问题时常常需要利用相关公式进行计算,运用计算结果进行逻辑推理和判断并总结出化学反应规律。化学动力学部分,首先在一定温度条件下研究化学反应速率和浓度或浓度和时间之间的内在关系,建立动力学模型,再建立温度和速率之间的数学模型,继而得到最佳温度-浓度-时间反应工艺条件,从而实现化工生产过程的可控性,同时进一步深化化学反应机理的研究。物理化学研究中,将化学热力学和化学动力学相结合可以实现对一个新的化学反应过程从理论到生产实践工艺探索的科学研究全过程的学习。

3. 充分理解基本概念、定理、公式,特别是它们的适用条件

物理化学原理中包含很多基本概念、定理及数学模型。对这些基本概念、定理及数学模型的理解十分重要,在掌握每一个基本概念、定理及数学模型的物理意义的同时要清楚它们的适用条件,否则就会使得到的结论或计算结果出现偏差甚至得出错误的结论。由于物理化学中的很多公式都是从一些最基本的关系式导出的,公式的很多适用条件都是在推导过程中引入的,因此,通过理解推理过程来进行学习是最好的记忆方法。

4. 注重习题

学习物理化学的目的是为了解决实际问题,物理化学中的习题本身就是一些解决问题的实例,因此解题过程也就是运用物理化学知识来解决问题的过程。通过解题不但可以巩固所学物理化学基础知识,还可以培养运用物理化学知识解决问题的能力。因此,做习题也是学习物理化学的一个重要方面。但做题应当在掌握基本理论的基础上进行适当的练习,解题过程应做到思路清晰、表达完整、推理严密。若忽略了对物理化学基本理论及基本概念的学习而做题,会无异于舍本逐末,背弃了学习物理化学的根本所在。

5. 重视实验,勤于思考

物理化学也是一门实验科学。要学会将物理化学原理与实验相结合,在实验中提出问题并运用相关的物理化学知识来合理地解决问题。同时,要学会运用物理化学的相关理论对自然界和生活中所遇到的相关现象进行分析,如荷叶上的露珠为什么总是呈球形,肥皂、洗衣粉为何可以清洁衣物等。总之,要勤于思考,在思考中进一步加深对物理化学理论知识的理解。

6. 准确运用物理化学中的物理量及单位

物理化学是一门严格定量的学科,其中引入了很多物理量及计算公式。因此,如何正确地表示物理量和进行物理量间的运算也是学习物理化学的一个重要方面。

(1) 物理量的表示:物理化学中的物理量通常用斜体的拉丁字母或希腊字母表示,如压力(p)、焓(H)等。若物理量中带有上、下标,当上、下标为物理量符号时也用斜体表示,其他情况时则用正体表示,如摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 等。正确地表示物理量 A 时应包括物理量的量值 $\{A\}$ 及单位 $[A]$,即 $A = \{A\}[A]$,如 $p = 100 \text{ Pa}$, $C_{p,m} = 29.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 等。在作图时,纵、横坐标需要用纯数表示时,要表示成物理量与单位的比值的形式,如 $y/[y]$ 、 $x/[x]$ 。

(2) 物理量的单位 $[A]$:本书中物理量的单位采用国际单位制单位,一般用正体的小写字母表示,如 m 、 s 、 mol 等,但源于人名的单位则要大写,如 Pa 、 K 等。需要注意的是,对数项中的物理量没有单位,因此将物理量进行对数运算时应先将物理量除以其单位,即物理量 A 的对数应为 $\ln(A/[A])$,但大多数情况下 $\ln(A/[A])$ 可简写为 $\ln A$ 。

(3) 物理量的运算:在进行物理量的计算时,物理量的单位也要同时进行运算,因此计算时要同时进行物理量的数值和单位运算。一般来说,可先写出物理量之间的运算关系式,之后再代入物理量的数值及单位进行运算,如计算 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 300 K 时理想气体的摩尔体积可按下式进行:

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} = 2.494 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

总之,物理化学的学习不仅仅是要获取相关的物理化学知识,更重要的是要通过学习培养灵活运用知识来分析问题、解决问题的能力。

编者

2010年12月

第 1 章 气体的性质及状态方程

物质的聚集状态主要有三种:气态(g)、液态(l)和固态(s)。气态与液态又称为流体(fl),液态与固态又称为凝聚态(cd)。决定物质聚集状态的主要因素有:

(1) 分子间相互作用力;

(2) 分子的无规则热运动。

分子间相互作用力的表现有引力和斥力,当分子在一定距离运动时以引力为主。当分子间的引力不足以克服分子无规则运动的分离倾向时,分子表现为无规则的热运动现象,则充满任意空间而形成气态。当分子之间的引力较大,并能够克服分子无规则运动的分离倾向时,则把分子束缚在固定的平衡位置上而形成固态。液态的形成介于两者之间。

物质的压力 p 、体积 V 、温度 T 变化在一定范围内会引起物质的相态变化,了解气态物质 p 、 V 、 T 之间的关系所遵循的状态方程,是学习物质的相变化规律和化学变化规律的基础。

第 1 节 理想气体 p 、 V 、 T 性质及其状态方程

理想气体(ideal gas)是一种假想状态的气体,其模型为:① 气体分子本身体积可以忽略不计,假想为几何质点;② 分子之间相互作用力可以忽略不计;③ 分子之间的碰撞认为是完全的弹性碰撞(即在碰撞前、后总动量不损失)。实际气体在高温、低压条件下的性质近似为这种模型。

1.1.1 三个低压定律

17—18 世纪,玻意耳-马里奥特(Boyle-Marriote)、查理-盖吕萨克(Charles-Gay Lussac)、阿伏加德罗(Avogadro)分别研究了低压气体的 p 、 V 、 T 行为,根据大量的实验事实总结出三个低压条件的经验定律,从而推出理想气体状态方程。

(1) 玻意耳-马里奥特定律:在低压下且温度一定时,一定量气体的体积与压力成反比,即

$$p \propto \frac{1}{V} \text{ 或 } pV = \text{常数} \quad (1.1.1)$$

在玻意耳发现这一定律之后,法国科学家马里奥特也发现了这个规律,所以该定律又称为玻意耳-马里奥特定律。

(2) 查理-盖吕萨克定律:1787 年法国物理学家查理,1802 年法国物理学家、化学家盖吕萨克分别研究表明,低压时一定量气体的体积与温度成正比,即

$$V \propto T \text{ 或 } \frac{V}{T} = \text{常数} \quad (1.1.2)$$