

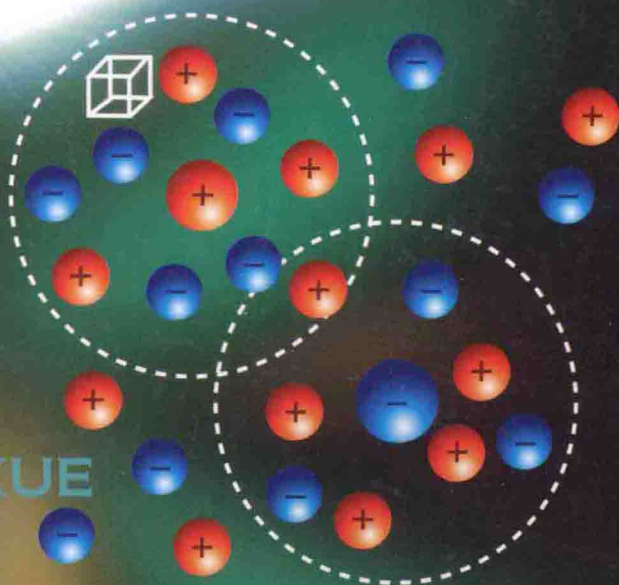


高等学校化学化工专业系列教材  
GAODENG XUEXIAO HUAXUE HUAGONG ZHUANYE XILIE JIAOCAI

# 物理化学

孙仁义 孙 茜 编

WULI HUAXUE



化学工业出版社

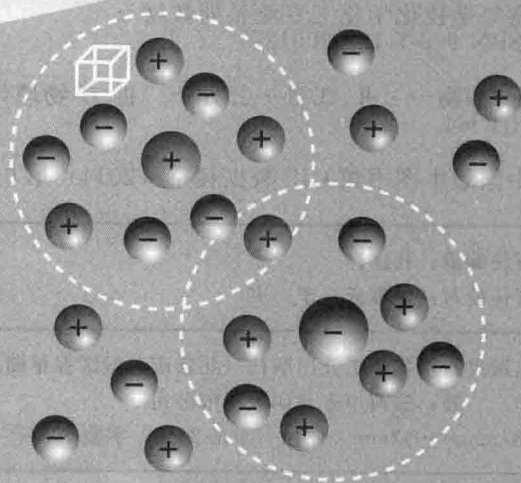


高等学校化学化工专业系列教材

GAODENG XUEXIAO HUAXUE HUAGONG ZHUANYE XILIE JIAOCAI

# 物理化学

孙仁义 孙茜 编



化学工业出版社

本书是《高等学校化学化工专业系列教材》之一。

本书是在总结本科物理化学课程多年教学经验的基础上编写而成。内容包括化学热力学、统计热力学、化学动力学、电化学、界面与胶体化学。除结构化学外涵盖当前国内高等学校基础物理化学课程的主要内容。

本书重点突出,着重介绍物理化学的基本原理和方法。基本概念阐述清楚,理论论证逻辑性强,编排有序,通俗简明。书中对基础物理化学教材中一些问题的处理方法比较新颖,例如麦克斯韦关系式、熵函数、相律、化学平衡、有效碰撞分数等。编者针对教学内容对必备的数学知识在书中予以简要介绍。书中备有形式多样的思考题和习题。

本书适合作为高等院校化学类专业(化学、应用化学、化学教育)和近化类专业(化工与制药类、材料类、药学类、环境科学与工程类、生物科学类、生物工程类、食品科学与工程类等)本科学生学习物理化学课程的教材与参考书,也可作为物理化学教师或其它工程技术人员的参考用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学/孙仁义,孙茜编. —北京:化学工业出版社,2014.6  
高等学校化学化工专业系列教材  
ISBN 978-7-122-20012-9

I. ①物… II. ①孙…②孙… 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(2014)第044907号

责任编辑:杜进祥

文字编辑:向东

责任校对:顾淑云 李爽

装帧设计:韩飞

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)

印装:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张23½ 字数603千字 2014年8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:49.00元

版权所有 违者必究

# 《高等学校化学化工专业系列教材》

## 编写委员会

主 任 于世钧

副主任 冯春梁 杨 梅

委 员 (按姓名汉语拼音排序)

|     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 安 悦 | 迟玉贤 | 丁言伟 | 冯春梁 | 高 峰 |
| 赫春香 | 金 晶 | 李杰兰 | 李金祥 | 李晓辉 |
| 吕成伟 | 孙 琪 | 孙 越 | 王长生 | 王凤平 |
| 吴 晶 | 邢 娜 | 闫 杰 | 杨 梅 | 由忠录 |
| 于世钧 | 玉占君 | 张吉才 | 张澜萃 | 张 琳 |
| 张文伟 | 张志广 |     |     |     |

## >>> 前言

我国的社会主义建设事业需要培养大量高素质的科技创新型人才。培养高素质人才必须打好基础。物理化学是高等学校化学、化工及其它相关专业的一门重要专业基础课,基础性是物理化学的显著特点,物理化学的基本原理反映了物质运动最基本的规律,被称为是大于原子的物理学。物理化学教学的目的,不仅要使学生了解物理化学的新发展、新成就和新应用,更重要的是使学生掌握物理化学的基本原理和方法,以致融会贯通、举一反三,在实践中创新。因此,提高物理化学的教学质量有助于学生打好坚实的理论基础,对于人才培养具有重要意义。

一部好的物理化学教材无疑对于教学是极其有益的。好的教材必定结合教学实际,这不仅包括教学的内容和要求,而且要与学生的学习能力相适应。本教材是为高等学校对物理化学课程学习有100~120学时要求的本科学生编写的,内容包括化学热力学、统计热力学、化学动力学、电化学、界面与胶体化学,除结构化学外涵盖当前国内高等学校基础物理化学的主要内容,可供化学、化工以及材料、环境等其它有同样学时要求的相关专业学生使用。

在物理化学的学习中,学生们普遍反映物理化学比较难学。这个问题固然源于物理学自身的研究方法,但若能针对困难起因,在教材编写时照顾学生的需要,势必能帮助学生克服学习中的困难,这便是本书编写的主导思想。编者从教学实践中发现,这个普遍性问题的主要表现有:(1)热力学部分比其它部分难学;(2)物理化学中的一些概念较难理解;(3)习题难做,特别是一些推导题和证明题;(4)数学知识不够。为了有助于教学,本书始终把基本概念、基本理论、基本方法的讲述作为各章的重点内容。热力学部分是基础物理化学教学的重要内容,书中仍占有相当篇幅。对一些较难理解的概念,如可逆过程、熵、化学势、逸度与活度、玻尔兹曼分布律……力求做到讲透、交代清楚。书中备有一定数量的思考题和习题,其中适当增加了推导题和证明题的数量,并对完成这些题目所需的数学知识在教材中作简要介绍,书后附录给出教材中用到的主要数学知识。教材编排注意各章节的内在逻辑联系,力求整体体现物理化学基础理论体系的系统性和科学性,书中的物理量与单位贯彻实行国家标准。本书尚编有与之配套的《物理化学题解》(电子版),为书中思考题和习题提供解答,以便读者学习时参考,需要的教师可登录化学工业出版社教学资源网([www.cipedu.com.cn](http://www.cipedu.com.cn))下载。

编者希望本书能帮助学生克服物理化学学习中遇到的困难,为提高教学质量做一份贡献。但由于编者水平所限,目的未必能够如愿,书中不足及不当之处,恳请读者批评、指正。

编者

2014年1月于上海

# 目 录

## 绪 论

1

|                  |   |
|------------------|---|
| 0.1 物理化学研究的目的和内容 | 1 |
| 0.2 物理化学的发展和作用   | 1 |
| 0.3 物理化学课程的学习    | 2 |

## 第1章 热力学第一定律

4

|                   |    |
|-------------------|----|
| 1.1 热力学的基本概念      | 4  |
| 1.1.1 热力学方法       | 4  |
| 1.1.2 热力学体系       | 4  |
| 1.1.3 平衡状态        | 5  |
| 1.1.4 状态与状态函数     | 5  |
| 1.1.5 状态方程        | 6  |
| 1.1.6 过程          | 9  |
| 1.2 热力学第一定律       | 10 |
| 1.2.1 功和热         | 10 |
| 1.2.2 热力学能        | 11 |
| 1.3 焓与热容          | 12 |
| 1.3.1 恒压热与恒容热     | 12 |
| 1.3.2 热容          | 12 |
| 1.4 气体的热力学能与焓     | 14 |
| 1.4.1 焦耳定律        | 14 |
| 1.4.2 绝热过程        | 15 |
| 1.4.3 实际气体的热力学能与焓 | 17 |
| 1.5 化学反应热效应       | 19 |
| 1.5.1 化学反应热效应的概念  | 19 |
| 1.5.2 反应进度与摩尔反应焓  | 20 |
| 1.5.3 热化学反应方程式    | 22 |
| 1.5.4 标准生成焓与标准燃烧焓 | 23 |
| 1.5.5 相变焓         | 26 |
| 1.5.6 反应焓与温度的关系   | 27 |
| 思考题               | 29 |

|          |    |
|----------|----|
| 习题 ..... | 30 |
|----------|----|

## 第2章 热力学第二定律

33

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 2.1 热力学第二定律的表述与实际过程的不可逆性 ..... | 33 |
| 2.1.1 热力学第二定律的表述 .....         | 33 |
| 2.1.2 实际过程的不可逆性 .....          | 34 |
| 2.2 熵 .....                    | 35 |
| 2.2.1 熵的定义 .....               | 35 |
| 2.2.2 熵变的计算 .....              | 38 |
| 2.2.3 熵的统计意义和耗散结构大意 .....      | 41 |
| 2.3 赫姆霍兹函数和吉布斯函数 .....         | 43 |
| 2.3.1 赫姆霍兹函数和吉布斯函数降低原理 .....   | 43 |
| 2.3.2 热力学关系 .....              | 44 |
| 2.3.3 $\Delta G$ 的计算 .....     | 46 |
| 2.4 热力学第三定律 .....              | 48 |
| 2.4.1 热力学第三定律的表述 .....         | 48 |
| 2.4.2 规定熵与标准熵 .....            | 49 |
| 2.4.3 热力学第三定律的检验 .....         | 50 |
| 思考题 .....                      | 51 |
| 习题 .....                       | 52 |

## 第3章 多组分体系的热力学

55

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 3.1 偏摩尔量和溶解焓 .....           | 55 |
| 3.1.1 偏摩尔量 .....             | 55 |
| 3.1.2 溶解焓 .....              | 57 |
| 3.2 化学势 .....                | 59 |
| 3.2.1 多组分成可成体系的热力学基本方程 ..... | 59 |
| 3.2.2 化学势判据 .....            | 60 |
| 3.3 纯物质的两相平衡 .....           | 62 |
| 3.3.1 克拉贝龙方程 .....           | 62 |
| 3.3.2 克劳修斯-克拉贝龙方程 .....      | 62 |
| 3.3.3 液体压力对其蒸气压的影响 .....     | 63 |
| 3.4 逸度 .....                 | 64 |
| 3.4.1 逸度的定义 .....            | 64 |
| 3.4.2 理想气体的逸度 .....          | 65 |
| 3.4.3 实际气体的逸度 .....          | 65 |
| 3.4.4 凝聚相的逸度 .....           | 67 |
| 3.5 理想溶液 .....               | 68 |
| 3.5.1 稀溶液的两个经验定律 .....       | 68 |
| 3.5.2 理想溶液的定义和性质 .....       | 70 |

|                    |    |
|--------------------|----|
| 3.6 理想稀溶液          | 71 |
| 3.6.1 理想稀溶液中组分的化学势 | 71 |
| 3.6.2 稀溶液的依数性      | 73 |
| 3.6.3 分配定律         | 76 |
| 3.7 活度             | 77 |
| 3.7.1 活度的概念        | 77 |
| 3.7.2 实际溶液中常用的参考状态 | 78 |
| 3.7.3 活度及活度因子间的关系  | 81 |
| 3.7.4 活度与温度、压力的关系  | 82 |
| 3.7.5 活度及活度因子的测定   | 83 |
| 3.8 超额函数与吉布斯-杜亥姆方程 | 85 |
| 3.8.1 超额函数         | 85 |
| 3.8.2 吉布斯-杜亥姆方程    | 86 |
| 思考题                | 88 |
| 习题                 | 90 |

## 第4章 相平衡

93

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 4.1 相律                      | 93  |
| 4.1.1 相律的表示式                | 93  |
| 4.1.2 相律应用中的若干问题            | 94  |
| 4.2 相平衡方程                   | 96  |
| 4.2.1 建立相平衡方程的一般方法          | 96  |
| 4.2.2 两组分两相平衡体系的相平衡方程       | 97  |
| 4.2.3 组成与温度或压力间的相平衡方程       | 98  |
| 4.3 单组分体系的相图                | 100 |
| 4.3.1 水的相图                  | 100 |
| 4.3.2 硫的相图                  | 102 |
| 4.4 两组分液态完全互溶体系的汽液平衡相图      | 102 |
| 4.4.1 理想溶液的汽液平衡相图           | 103 |
| 4.4.2 非理想溶液的汽液平衡相图          | 104 |
| 4.4.3 精馏原理                  | 105 |
| 4.5 两组分液态完全不互溶体系的汽液平衡相图     | 106 |
| 4.6 两组分液态部分互溶体系的液液平衡及汽液平衡相图 | 107 |
| 4.6.1 两组分液态部分互溶体系的液液平衡相图    | 107 |
| 4.6.2 两组分液态部分互溶体系的汽液平衡相图    | 108 |
| 4.7 两组分固态完全不互溶体系的固液平衡相图     | 109 |
| 4.7.1 形成低共熔混合物体系的固液平衡相图     | 109 |
| 4.7.2 形成固态化合物体系的固液平衡相图      | 112 |
| 4.8 两组分固态完全互溶或部分互溶体系的固液平衡相图 | 113 |
| 4.8.1 固态完全互溶体系的固液平衡相图       | 113 |
| 4.8.2 固态部分互溶体系的固液平衡相图       | 114 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 4.8.3 两组分相图的组合 .....      | 115 |
| 4.9 三组分体系相图 .....         | 115 |
| 4.9.1 等边三角形坐标表示法 .....    | 115 |
| 4.9.2 液态三组分部分互溶体系相图 ..... | 116 |
| 4.9.3 水盐三组分体系相图 .....     | 118 |
| 思考题 .....                 | 119 |
| 习题 .....                  | 120 |

## 第5章 化学平衡

124

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 5.1 化学反应等温方程式与标准平衡常数 .....   | 124 |
| 5.1.1 化学反应等温方程式 .....        | 124 |
| 5.1.2 标准平衡常数的计算 .....        | 127 |
| 5.2 气相化学平衡 .....             | 128 |
| 5.2.1 理想气体的化学平衡 .....        | 128 |
| 5.2.2 实际气体的化学平衡 .....        | 129 |
| 5.2.3 平衡常数的应用 .....          | 130 |
| 5.3 含凝聚相的化学平衡 .....          | 133 |
| 5.3.1 纯液体、纯固体参加的气相化学平衡 ..... | 133 |
| 5.3.2 溶液中的化学平衡 .....         | 135 |
| 5.4 温度对平衡常数的影响 .....         | 137 |
| 5.5 同时平衡与反应耦合 .....          | 140 |
| 5.5.1 同时平衡 .....             | 140 |
| 5.5.2 反应耦合 .....             | 141 |
| 思考题 .....                    | 142 |
| 习题 .....                     | 143 |

## 第6章 统计热力学基础

148

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 6.1 概述 .....                    | 148 |
| 6.1.1 统计热力学的任务和方法 .....         | 148 |
| 6.1.2 统计体系的分类 .....             | 148 |
| 6.1.3 统计热力学的基本假定 .....          | 150 |
| 6.2 粒子的运动形式、能级和简并度 .....        | 150 |
| 6.2.1 粒子的运动形式和自由度 .....         | 150 |
| 6.2.2 粒子的能级和简并度 .....           | 151 |
| 6.3 宏观态与微观态 .....               | 153 |
| 6.3.1 能级分布与微观态 .....            | 153 |
| 6.3.2 玻尔兹曼关系式 .....             | 154 |
| 6.4 玻尔兹曼统计 .....                | 156 |
| 6.4.1 定域子与离域子体系能级分布的微观状态数 ..... | 156 |
| 6.4.2 最概然分布 .....               | 158 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 6.4.3 最概然分布与平衡分布 .....     | 160 |
| 6.5 配分函数 .....             | 162 |
| 6.5.1 配分函数的意义和性质 .....     | 162 |
| 6.5.2 配分函数的计算 .....        | 163 |
| 6.6 麦克斯韦速率分布律 .....        | 167 |
| 6.6.1 分布函数与平均值 .....       | 167 |
| 6.6.2 气体分子的能量分布和速率分布 ..... | 168 |
| 6.7 热力学函数与配分函数 .....       | 169 |
| 6.7.1 热力学能 .....           | 169 |
| 6.7.2 熵 .....              | 170 |
| 6.7.3 其它热力学函数 .....        | 171 |
| 6.8 热力学函数的统计计算 .....       | 172 |
| 6.8.1 热力学能与热容的统计计算 .....   | 172 |
| 6.8.2 熵的统计计算 .....         | 175 |
| 6.9 气相反应平衡常数的统计计算 .....    | 177 |
| 6.9.1 平衡常数的统计表达式 .....     | 177 |
| 6.9.2 标准自由焓函数与标准焓函数 .....  | 179 |
| 6.10 系综方法简介 .....          | 180 |
| 6.10.1 统计系综 .....          | 180 |
| 6.10.2 涨落 .....            | 183 |
| 思考题 .....                  | 184 |
| 习题 .....                   | 185 |

## 第7章 化学动力学基本原理

188

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 7.1 化学反应的速率和速率方程 ..... | 188 |
| 7.1.1 反应速率的表示方法 .....  | 188 |
| 7.1.2 反应速率的测定 .....    | 190 |
| 7.1.3 速率方程和反应级数 .....  | 190 |
| 7.2 速率方程的积分 .....      | 191 |
| 7.2.1 零级反应 .....       | 191 |
| 7.2.2 一级反应 .....       | 192 |
| 7.2.3 二级反应 .....       | 193 |
| 7.2.4 $n$ 级反应 .....    | 195 |
| 7.3 反应级数的确定 .....      | 195 |
| 7.3.1 积分法 .....        | 195 |
| 7.3.2 微分法 .....        | 196 |
| 7.3.3 半衰期法 .....       | 197 |
| 7.3.4 孤立变量法 .....      | 198 |
| 7.4 基元反应 .....         | 198 |
| 7.5 典型的复合反应 .....      | 200 |
| 7.5.1 对峙反应 .....       | 200 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 7.5.2 弛豫方法在快速反应中的应用 .....   | 201 |
| 7.5.3 平行反应 .....            | 203 |
| 7.5.4 连串反应 .....            | 204 |
| 7.6 复合反应速率的近似方法 .....       | 205 |
| 7.6.1 控制步骤近似法 .....         | 205 |
| 7.6.2 平衡态近似法 .....          | 206 |
| 7.6.3 稳态近似法 .....           | 207 |
| 7.7 温度对反应速率的影响 .....        | 208 |
| 7.7.1 温度对反应速率影响的经验规律 .....  | 208 |
| 7.7.2 活化能 .....             | 210 |
| 7.7.3 复合反应的适宜温度 .....       | 212 |
| 7.8 碰撞理论 .....              | 213 |
| 7.8.1 气体分子的碰撞频率 .....       | 214 |
| 7.8.2 有效碰撞分数 .....          | 215 |
| 7.8.3 碰撞理论与阿伦尼乌斯方程的比较 ..... | 216 |
| 7.9 过渡状态理论 .....            | 217 |
| 7.9.1 势能面 .....             | 217 |
| 7.9.2 过渡状态理论对速率常数的计算 .....  | 218 |
| 7.9.3 艾林方程的热力学表示式 .....     | 221 |
| 7.9.4 过渡状态理论的讨论和态态反应 .....  | 223 |
| 思考题 .....                   | 223 |
| 习题 .....                    | 224 |

## 第8章 特殊反应动力学

229

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 8.1 单分子反应 .....           | 229 |
| 8.2 链反应 .....             | 230 |
| 8.2.1 直链反应 .....          | 230 |
| 8.2.2 支链反应与爆炸 .....       | 231 |
| 8.3 溶液中的反应 .....          | 233 |
| 8.3.1 笼效应 .....           | 233 |
| 8.3.2 活化控制的溶液反应 .....     | 233 |
| 8.3.3 扩散控制的溶液反应 .....     | 235 |
| 8.4 光化学反应 .....           | 237 |
| 8.4.1 光化学基本概念和光化学定律 ..... | 237 |
| 8.4.2 光化学反应动力学 .....      | 239 |
| 8.5 催化反应 .....            | 241 |
| 8.5.1 催化反应的基本特征 .....     | 241 |
| 8.5.2 酸碱催化反应 .....        | 243 |
| 8.5.3 酶催化反应 .....         | 245 |
| 8.5.4 多相催化反应 .....        | 246 |
| 思考题 .....                 | 248 |

|          |     |
|----------|-----|
| 习题 ..... | 248 |
|----------|-----|

## 第9章 电解质溶液

252

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 9.1 电解质溶液的导电机理与法拉第定律 .....  | 252 |
| 9.1.1 电解质溶液的导电机理 .....      | 252 |
| 9.1.2 法拉第定律 .....           | 253 |
| 9.2 离子的电迁移 .....            | 254 |
| 9.2.1 离子的迁移数和电迁移率 .....     | 254 |
| 9.2.2 离子迁移数的测定 .....        | 256 |
| 9.3 电解质溶液的电导 .....          | 257 |
| 9.3.1 电导率与摩尔电导率 .....       | 257 |
| 9.3.2 电导的测定 .....           | 259 |
| 9.4 离子独立移动定律 .....          | 260 |
| 9.5 电导测定的应用 .....           | 262 |
| 9.5.1 测定弱电解质的解离度和解离常数 ..... | 262 |
| 9.5.2 检验水的纯度 .....          | 263 |
| 9.5.3 测定难溶盐的溶解度 .....       | 263 |
| 9.5.4 电导滴定 .....            | 264 |
| 9.6 电解质溶液的热力学性质 .....       | 264 |
| 9.6.1 离子的平均活度与平均活度因子 .....  | 264 |
| 9.6.2 离子强度 .....            | 265 |
| 9.7 德拜-尤格尔极限公式 .....        | 266 |
| 思考题 .....                   | 268 |
| 习题 .....                    | 269 |

## 第10章 电化学热力学

271

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 10.1 可逆电池 .....           | 271 |
| 10.1.1 可逆电池的条件及符号表示 ..... | 271 |
| 10.1.2 可逆电池的热力学 .....     | 272 |
| 10.2 可逆电池的电动势 .....       | 274 |
| 10.2.1 电动势产生的机理 .....     | 274 |
| 10.2.2 电动势的测定与标准电池 .....  | 276 |
| 10.3 电极电势 .....           | 277 |
| 10.4 电极的种类 .....          | 280 |
| 10.5 浓差电池和液接电势 .....      | 282 |
| 10.5.1 电极浓差电池 .....       | 282 |
| 10.5.2 溶液浓差电池 .....       | 283 |
| 10.6 电动势测定的应用 .....       | 284 |
| 10.6.1 电解质平均活度因子的测定 ..... | 284 |
| 10.6.2 难溶盐活度积的测定 .....    | 285 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 10.6.3 溶液 pH 值的测定 ..... | 285 |
| 思考题 .....               | 287 |
| 习题 .....                | 288 |

## 第11章 电化学动力学

291

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 11.1 不可逆电极过程 .....       | 291 |
| 11.1.1 电极的极化与超电势 .....   | 291 |
| 11.1.2 电解池与原电池的端电压 ..... | 292 |
| 11.1.3 浓差极化与电化学极化 .....  | 293 |
| 11.2 氢超电势 .....          | 294 |
| 11.2.1 塔费尔公式 .....       | 294 |
| 11.2.2 电极过程动力学 .....     | 294 |
| 11.3 电解时的电极反应 .....      | 297 |
| 11.4 金属的电化学腐蚀与防腐 .....   | 298 |
| 11.4.1 金属的电化学腐蚀 .....    | 298 |
| 11.4.2 电化学腐蚀的防护 .....    | 299 |
| 思考题 .....                | 300 |
| 习题 .....                 | 301 |

## 第12章 界面现象

303

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 12.1 表面张力 .....               | 303 |
| 12.2 弯曲液面下的界面现象 .....         | 305 |
| 12.2.1 弯曲液面的附加压力 .....        | 305 |
| 12.2.2 开尔文方程 .....            | 306 |
| 12.2.3 亚稳状态 .....             | 307 |
| 12.3 液固界面现象 .....             | 308 |
| 12.3.1 润湿 .....               | 308 |
| 12.3.2 毛细现象 .....             | 309 |
| 12.4 溶液表面的吸附 .....            | 310 |
| 12.4.1 吉布斯吸附等温方程式 .....       | 310 |
| 12.4.2 表面活性分子在溶液表面的定向排列 ..... | 311 |
| 12.4.3 单分子表面膜 .....           | 312 |
| 12.5 表面活性剂的分类及应用 .....        | 313 |
| 12.5.1 表面活性剂的分类 .....         | 313 |
| 12.5.2 表面活性剂的应用 .....         | 314 |
| 12.6 固体表面的吸附 .....            | 317 |
| 12.6.1 气固吸附的一般概念 .....        | 317 |
| 12.6.2 气固吸附等温方程式 .....        | 319 |
| 12.6.3 固体自溶液中的吸附 .....        | 321 |
| 思考题 .....                     | 322 |

|          |     |
|----------|-----|
| 习题 ..... | 322 |
|----------|-----|

## 第13章 胶体化学

325

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 13.1 胶体体系的分类和制备 .....       | 325 |
| 13.1.1 胶体体系的分类 .....        | 325 |
| 13.1.2 溶胶的制备和净化 .....       | 326 |
| 13.2 溶胶的运动性质 .....          | 327 |
| 13.2.1 布朗运动与扩散 .....        | 327 |
| 13.2.2 沉降与沉降平衡 .....        | 328 |
| 13.3 溶胶的光学性质 .....          | 330 |
| 13.4 溶胶的电学性质 .....          | 331 |
| 13.4.1 电动现象 .....           | 331 |
| 13.4.2 胶团的双电层结构 .....       | 332 |
| 13.4.3 $\zeta$ 电势的计算 .....  | 334 |
| 13.5 溶胶的稳定性和聚沉 .....        | 334 |
| 13.5.1 溶胶的稳定性 .....         | 334 |
| 13.5.2 溶胶的聚沉 .....          | 335 |
| 13.5.3 高分子化合物的絮凝和稳定作用 ..... | 336 |
| 13.6 高分子溶液 .....            | 337 |
| 13.6.1 高分子物质的分子量 .....      | 337 |
| 13.6.2 高分子溶液的黏度 .....       | 338 |
| 13.6.3 高分子溶液的渗透压 .....      | 339 |
| 13.6.4 唐南平衡 .....           | 340 |
| 思考题 .....                   | 341 |
| 习题 .....                    | 342 |

## 附 录

344

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 附录 I 数学基础知识 .....                  | 344 |
| 附录 II 物理化学中的量与单位 .....             | 349 |
| 附录 III 物理化学中常用的法定计量单位 .....        | 350 |
| 附录 IV 基本物理常数表 .....                | 351 |
| 附录 V 元素的相对原子质量表 .....              | 352 |
| 附录 VI 25℃ 时某些物质的标准热力学函数表 .....     | 353 |
| 附录 VII 某些气体的标准摩尔恒压热容与温度的关系 .....   | 356 |
| 附录 VIII 25℃ 时某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 ..... | 357 |
| 附录 IX 某些物质的标准自由焓函数和标准焓函数 .....     | 358 |

## 参 考 文 献

359

# 绪论

## 0.1 物理化学研究的目的和内容

化学变化包括相变化是物质从原子-分子水平直至聚集状态层面上发生的变化。化学变化发生时总伴随着物理变化的发生,如反应体系温度、压力、体积的变化,能量的变化,化学反应引起的热、光、电效应以及这些效应对化学反应的影响,化学变化中分子内部原子、电子运动状态的变化以及分子间力的变化等,均表明化学变化与物理变化之间有着不可分割的紧密联系。物理化学是从物理现象和化学现象的联系入手,运用物理学的原理和方法研究化学变化基本规律的学科。物理化学是化学科学的重要组成部分,它以研究化学体系遵循的最一般的宏观和微观规律为目的,为化学科学的其它学科,如无机化学、有机化学、分析化学……提供最基本的理论依据,因而成为整个化学科学的理论基础。物理化学亦称为理论化学。

物理化学的内容,概括而言,主要包括对以下三个方面基本理论问题的研究。

(1) 化学反应的方向和限度 即一定条件下反应能否发生?向何方向进行?什么条件可达平衡?平衡条件下体系遵循的规律是什么?这类问题属化学热力学包括统计热力学的研究范畴。

(2) 化学反应的速率和机理 即反应进行的快慢与反应条件(温度、浓度、催化剂等)对反应速率的影响如何?反应经历的具体途径和反应速率的规律性是什么?这类问题属于化学动力学的研究范畴。

(3) 物质结构与性能的关系 物质的性质本质上是由其微观结构决定的。对化学键、分子结构及晶体结构的研究是物理化学另一方面的基本内容,它们属于量子化学和结构化学的研究范畴。

化学热力学、化学动力学和物质结构的理论是物理化学基础理论体系的三大支柱,它们虽然各具有其特点,但同时又是相互联系和相互补充的。物理化学中的其它分支,如热化学、电化学、光化学、界面和胶体化学等各有其特殊的研究对象,分别探讨各自特殊的规律,但无一不是以上述三大理论支柱为基础的。

## 0.2 物理化学的发展和作用

物理化学学科的形成以 1887 年德文版《物理化学杂志》创刊为标志,至今已有一百多

年的发展历史。物理化学是随着生产实践和科学技术的发展不断发展的。19 世纪, 资本主义生产力的发展推动科学技术快速发展, 元素周期律的发现, 原子-分子论与热力学第一、第二定律的建立为物理化学的形成和发展奠定了基础。19 世纪后期, 物理化学的形成和发展就是从人们用热力学定律和气体分子运动论研究化学平衡和反应速率问题开始的。20 世纪初, 物理学的发展取得一系列重大成果。热力学第三定律的建立使宏观化学热力学的理论日趋成熟。X 射线的发现, 原子结构理论和量子力学的建立使物理化学研究从宏观进入微观领域。1927 年 Heitler 和 London 用量子力学处理氢分子, 1931 年 Eyring 和 Polanyi 对三原子体系势能面的理论计算标志着物理化学进入对物质微观结构和基元反应速率理论的探索阶段。从 20 世纪 60 年代至今的 50 多年里, 现代科学技术迅猛发展, 随着电子计算机的应用, 新的研究工具与研究方法的不断创新, 极大地促进了物理化学的发展。例如从超高速计算机对化学结构的量子化学计算, 到不可逆过程热力学对远离平衡的耗散结构的研究; 从闪光光解技术、纳秒甚至飞秒激光技术对化学反应过程的直接测量, 到交叉分子束技术对态态反应过程的研究; 从光电子能谱、各种精细激光光谱对分子内部能态结构的精确测量, 到单分子检测技术对单个分子化学行为的研究; 从现代质谱技术、高分辨核磁共振光谱对生物分子质量的精确测量和生物成像的研究, 到扫描显微技术、非线性光学技术对界面物理化学的深入探索……, 当代物理化学正处于从宏观向微观, 而侧重微观; 从体相向表相, 而侧重表相; 从静态向动态, 而侧重动态; 从定性向定量, 而侧重定量; 从平衡向非平衡, 而侧重非平衡的多领域、深层次的发展之中。

自然科学发展的根本任务是发现自然规律, 掌握自然规律, 造福人类社会。物理化学的发展同样也在不断地促进着生产的发展和科技进步。物理化学作为化学科学的理论基础具有基础性、先导性和广延性的特点。当今, 在知识经济到来的时代, 物理化学与国民经济的联系越来越密切, 经济发展中的一些重大问题, 如环境的保护、能源的开发和利用、功能材料的研制、生命过程奥秘的探索等, 其核心的基础研究都是物理化学研究的中心课题。围绕这些重大课题的研究成果将对未来的经济发展产生持久和深远的影响。与其它学科相比, 基础研究在物理化学中具有特别重要的地位, 物理化学与其它学科相互深透和交叉, 形成了许多新的学科和研究方向, 如激光化学、药物化学、材料化学、环境化学、分子生物学、有机金属化学等。这些新兴学科的形成和发展也在推动着国民经济不断地向前发展。

物理化学对经济发展的影响不仅表现为科研成果直接转化为生产力, 作为一门自然科学的基础理论, 物理化学的发展还直接影响着人类的创新能力和思维方式。据统计, 20 世纪 100 年间共 136 位诺贝尔化学奖的获得者中有 86 位是物理化学家或从事物理化学研究的科学家。物理化学研究在出成果的同时, 还在为社会培养大量的科学家、工程师等专业技术人员, 间接地为国民经济建设服务。

### 0.3 物理化学课程的学习

物理化学是化学、化工、轻工、冶金、矿业、石油、地质、环境、医药等专业的一门重要专业基础课。课程内容除了物质结构按现行教学计划另行授课不包含在内之外, 包括化学热力学、化学动力学、统计热力学、电化学及界面与胶体化学的基础知识。它们既是学习相关专业课程必备的理论基础, 也是进一步学习物理化学专门化课程的必要准备。物理化学课程的学习对于夯实学生的专业理论基础, 培养自学能力, 提高科学文化素养都具有十分重要

的意义。

教学实践中,学生普遍感到物理化学比其它几门化学基础课难学。究其原因是物理化学采用数学与物理的方法,逻辑严密,概念性强。物理化学中的概念、理论非常严格,其意义常常通过数学表达式反映出来,理解起来比较抽象。这就要求在学习中切忌死记硬背,必须在正确理解基本概念、基础理论、重要公式的物理意义上下功夫。为做到这一点,行之有效的方法是将抽象的理论与实际问题相结合。因此,学生除了应做好物理化学实验之外,演算习题是学好物理化学的重要环节。习题是对实际问题的模拟,通过做题可使抽象的理论具体化,既能加深对理论的理解,又能提高分析和解决实际问题的能力。

物理化学中的公式很多,推演过程涉及较多的数学知识。数学是极其有用的工具,许多复杂的物理化学问题通过数学可用简明的形式表达出来。所以,为了学好物理化学,学生应掌握必要的高等数学知识。本书附录 I 列出课程中用到的一些数学知识,供学生学习时参考。另一方面也应当看到数学在物理化学中仅仅是一种工具,而不是目的。对于物理化学中的公式,看懂数学演绎过程固然重要,然而其目的主要在于明了推演时引入的条件,推演结果的适用范围及其物理意义。应当认识到,明了这些内容比推演中涉及的数学知识更为重要,因为只有掌握了这些内容才能在实际应用中正确使用所得到的公式。

物理化学由于学科本身的特殊性采用物理的研究方法,这些方法主要是热力学方法、量子力学方法和统计力学方法。此外,在物理化学的学科发展中还形成许多有价值的处理特殊问题的方法,如化学热力学中的状态函数法、微元法、极限法、标准状态法、偏离理想法、统计系综法,化学动力学中的控制步骤法、稳态近似法、弛豫法和线性化法等。所有这些方法虽然各具特点,但无一不是一般科学方法在解决具体问题中的应用。物理化学作为一门自然科学,必然遵循一般的科学方法。科学方法充满了辩证唯物主义的哲学观点,理论源于实践、指导实践、受实践检验、随实践而发展的唯物主义观点,矛盾的对立统一观点,量变与质变、偶然与必然、主要矛盾与次要矛盾的观点等在科学方法中都有生动的体现。科学方法是人类认识自然、改造自然的强大思想武器。整个自然科学发展的历史就是唯物论与唯心论,辩证法与形而上学不断斗争并取得胜利的历史,物理化学也不例外。我国著名物理化学家傅鹰先生说:“一门科学的历史是那门科学中最可宝贵的部分,科学只会给我们以知识,而历史却能给我们以智慧。”通过物理化学课程的学习不仅要掌握物理化学的基础知识,而且要深刻领会并掌握一般的科学方法,这不仅有利于物理化学的学习,而且对于学习其它自然科学,提高学生自身的科学文化素养都是十分有益的。

高等学校教材