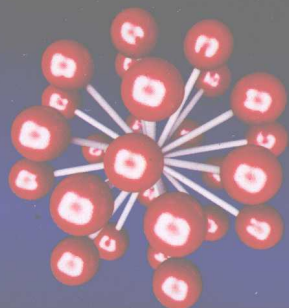


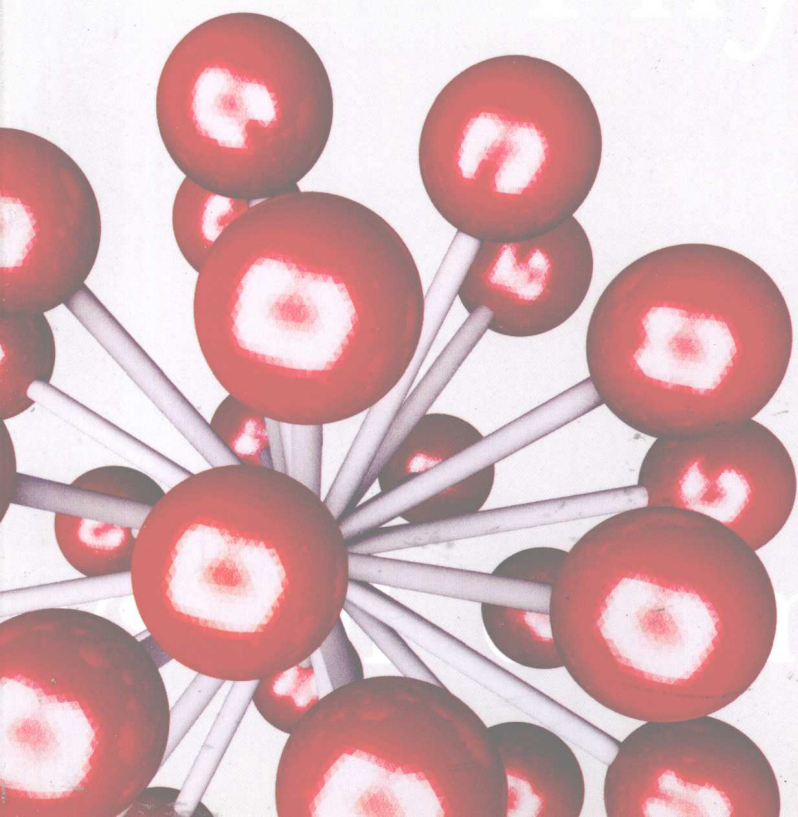
高等学校教材

物理化学

(多媒体版) ■ 葛华才 袁高清 彭程 编



Physical C



nistry



高等教育出版社

高等学校教材

物 理 化 学

(多媒体版)

葛华才 袁高清 彭 程 编

高等教育出版社

内容提要

本书是在华南理工大学多年来使用的《物理化学》多媒体讲稿的基础上不断完善编写而成的。全书共分10章,分别为绪论、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、化学反应动力学、电化学、界面现象、胶体化学、统计热力学。每一章除教学内容之外,还配有教学基本要求和习题,书后附有习题参考答案。

本书配有多媒体光盘,内容分为 PowerPoint2000 和 Authorware 两种版本,前者适合教师教学参考使用,后者适合学生自学和复习使用。

本书适用于化工、材料、轻工、食品、生物、环境、机械等专业使用,也可作为化学类专业和其它专业参考使用,亦可作为报考研究生的参考教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学:多媒体版/葛华才,袁高清,彭程编. —北京:高等教育出版社,2008.9
ISBN 978-7-04-024550-9

I. 物… II. ①葛…②袁…③彭… III. 物理化学—高等学校—教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 113702 号

策划编辑	翟 怡	责任编辑	董淑静	封面设计	张申申	责任绘图	郝 林
版式设计	余 杨	责任校对	姜国萍	责任印制	尤 静		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京铭成印刷有限公司

开 本 787×1092 1/16
印 张 26
字 数 620 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2008年9月第1版
印 次 2008年9月第1次印刷
定 价 34.70元(含光盘)

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 24550-00

物理化学常用符号

1. 物理量的符号和名称 (拉丁文)

A	亥姆霍兹函数(自由能), 指前因子, 面积	m	质量(mass)
a_s	比表面(a_s)	N	系统中的分子数
a	范德华参量, 相对活度	n	物质的量, 反应级数
b	范德华参量, 碰撞参数	P	相数(亦有用 Φ), 概率因子
b_B	物质 B 的质量摩尔浓度, 亦有用 m_B	p	压力
B	任意物质, 溶质	$\bar{p}$	逸度(亦有用 f)
C	热容, 独立组分数	Q	热量, 电荷量
c	物质的量浓度, 光速	q	吸附量
D	解离能, 扩散系数, 介电常数	R	摩尔气体常数, 电阻, 半径
d	直径	R, R'	独立的化学反应数和其它限制条件数
d	微分	r	速率, 距离, 半径
E	能量, 电动势, 电极电势	S	熵, 物种数, 表面
e	电子电荷	T	热力学温度
F	法拉第常数, 力, 自由度	t	时间, 摄氏温度
f	自由度, 逸度因子(亦有用 φ), 力	u	离子电迁移率
G	吉布斯函数(自由能), 电导	V	体积
g	重力加速度, 渗透因子	V^a	吸附量(亦有用 q)
H	焓	$V_m(B)$	物质 B 的摩尔体积
h	高度, 普朗克常量	V_B	物质 B 的偏摩尔体积
I	电流强度, 离子强度, 光强度	v	速度
j	电流密度(亦有用 i)	W	功
K	平衡常数	w_B	物质 B 的质量分数
k	玻耳兹曼常数(或 k_B), 反应速率常数	x_B	物质 B 的摩尔分数
L	阿伏加德罗常数	y_B	物质 B 在气相中的摩尔分数
l	长度, 距离	Z	配位数, 碰撞频率, 逸度因子
M	摩尔质量	z	离子价数, 电荷数
M_r	物质的相对分子质量		

2. 物理量的符号和名称 (希腊文)

α	热膨胀系数, 转化率, 解离度	Γ	表面吸附超量, 吸附量
α, β	相态	δ	距离, 厚度
β	冷冻系数	δ	非状态函数的微变
γ	$C_{p,m}/C_{v,m}$ 之值, 活度因子, 表面张力 (亦有 用 σ)	Δ	状态函数的变化量
ε	能量, 介电常数	μ_J	焦耳系数
ζ	流动电势	μ_{J-T}	焦耳-汤姆逊系数
η	热机效率, 超电势, 黏度	ν	振动频率
θ	覆盖率, 接触角	ν_B	物质 B 的化学计量数
κ	电导率	ξ	反应进度
λ	波长	Π	渗透压, 表面压
Δ_m	摩尔电导率	ρ	电阻率, 密度, 体积质量
μ	化学势, 折合质量	τ	弛豫时间, 时间间隔
σ	波数	ψ	波函数
Θ	特征温度	φ	电势, 渗透因子

3. 其它符号和上下标 (正体)

g	气态 (gas)	e	外部 (external), 环境 (亦有用 amb), 平衡 (equilibrium, 亦有用 eq)
l	液态 (liquid)	id	理想 (ideal)
s	固态 (solid), 秒 (second)	re	实际 (real)
mol	摩尔 (molar)	$\pm$	离子平均
r	转动 (rotation), 反应 (reaction), 可逆 (reversible)	$\rightleftharpoons$	活化络合物或过渡状态
ir	不可逆 (irreversible)	Π	连乘号
sat	饱和 (saturation)	Σ	加和号
soln	溶液 (solution)	exp	指数函数 (exponential)
sol	溶解 (solution)	def	定义 (definition)
sub	升华 (sublimation)	$\ominus$	标准态
trs	晶型转变 (transformation)	∞	无限稀释, 饱和吸附
vap	蒸发 (vaporization)	$\dot{\xi}$	进度对时间的微分 (速率)
mix	混合 (mixture)	*	纯物质状态
dil	稀释 (dilution)	pg	纯态理想气体
aq	水溶液 (aqueous)	[B]	物质 B 的浓度

前言

本书是在华南理工大学多年来使用的《物理化学》多媒体讲稿的基础上不断完善编写而成的,主要适用于化工、材料、轻工、食品、生物、环境、机械等非化学类短学时(48~80学时)专业,亦可作为化学类专业和其它专业的参考书。

本书共分为十章。考虑到气体的性质是学习物理化学的基础,在前继课程中虽有介绍,但并不全面,为避免重复和方便自学,因此作为一节内容安排在第一章中。每章均有教学基本要求,教学学时较少时标有“ Δ ”的内容可不作要求,标有“*”的内容可作为自学,使读者容易了解和掌握每章的重点和知识点。书中亦介绍了物理化学一些分支学科的发展概况和最新应用的例子,使教材紧密联系学科的发展。习题分为选择题、填空题和计算题,比较全面,方便读者理解和复习有关概念和内容。书后附有参考答案,可供读者自我检测。

本书配有多媒体电子讲稿(光盘)PowerPoint2000和Authorware两种版本,前者适合教师参考使用,内含大量的Flash动画;后者适合学生自学和复习使用。在电子讲稿中,每章均有小结和测试题,并提供物理化学发展史和著名物理化学家介绍等扩充内容,方便读者复习和自学相关知识,也给教师提供了丰富的教学参考内容。这两套课件已被国内多所院校采用。多媒体光盘中还提供了物理化学许多教学参考资料(如教学大纲、教学安排、教案、典型试题)、物理化学复习提纲、物理化学模拟考试软件及2000年以来华南理工大学研究生入学考试《物理化学》试题等内容,为教师教学和学生复习、复习及考研提供方便。

本书计划编写配套的习题解。在未正式出版以前,部分习题的详细解答将放入多媒体光盘中,给教师和读者提供参考。

为了适应新时代对教材的要求,本教材设有专门配套的辅助教学网站(www.huacai.net)。书中存在的问题和多媒体课件的改进随时公布在网站上,同时提供各章难点、练习、复习及模拟考试等内容,方便学生复习及教师、学生与作者等之间的相互交流。因此,本书是按立体化教材的要求编写而成的。

本书由葛华才负责统稿。第一章主要由彭程编写,第三、四章由袁高清编写,其余各章和附录等由葛华才编写。在多媒体讲稿的编写过程中,霍瑞贞、廖世军和章莉娟等老师参加了部分编写工作。本书得到了华南理工大学化学学院、物理化学教研室领导和同事们的大力支持,其中王秀军和张伟德老师提出了一些修改意见。研究生曹文秀、陈辉、刘维同学参加了书稿和配套的幻灯片文件的核对工作,化工学院2003级和2004级部分同学亦参加了稿件的核对工作。全书承蒙北京大学高盘良教授审阅,提出了很多修改建议。在此一并表示衷心的感谢!

本书编写时参考了国内外众多的参考书和文献,主要参考书目列于附录,作者在此向这些编著者表示真挚的谢意。由于时间紧迫、编者的学识有限,书中可能有不妥之处,敬请读者批评指正(联系邮箱:ge1963@126.com)。谢谢!

编者

2007年12月

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》，其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。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。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。

反盗版举报电话：(010)58581897/58581896/58581879

反盗版举报传真：(010)82086060

E-mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号
高等教育出版社打击盗版办公室

邮编：100120

购书请拨打电话：(010)58581118



绪论	1	过程	25
0.1 物理化学的研究内容和研究方法	1	1.5.1 可逆过程	25
0.2 物理化学的发展与应用	2	1.5.2 理想气体的恒温可逆过程	28
0.3 物理量、数值与单位	3	1.5.3 理想气体的绝热可逆过程	29
0.4 物理化学课程的学习问题	4	1.6 相变焓	30
第一章 热力学第一定律	5	1.6.1 相变焓	30
1.1 气体的性质	5	1.6.2 相变焓与温度的关系	31
1.1.1 理想气体的性质	5	1.7 反应焓	32
1.1.2 实际气体的液化与临界现象	8	1.7.1 反应进度	32
1.1.3 实际气体的状态方程	10	1.7.2 反应的恒压热和恒容热	33
1.1.4 分子间的相互作用力	13	1.7.3 标准摩尔反应焓	35
1.2 热力学基本概念	13	1.7.4 反应焓的计算	36
1.2.1 系统与环境	13	1.7.5 摩尔反应焓与温度的关系—— 基希霍夫公式	39
1.2.2 系统的宏观性质	14	1.7.6 最高火焰温度和最高 爆炸温度*	41
1.2.3 状态和状态函数	14	1.8 节流膨胀——实际气体的 U 和 H	42
1.2.4 平衡态	15	1.8.1 节流过程	42
1.2.5 过程与途径	16	1.8.2 焦耳-汤姆逊系数与实际气体的 U 和 H	43
1.2.6 热和功	16	1.8.3 制冷机和热泵的工作原 理*	44
1.3 热力学第一定律	17	基本要求	44
1.3.1 热力学能	17	习题	45
1.3.2 热力学第一定律	17	第二章 热力学第二定律	48
1.3.3 体积功	18	2.1 热力学第二定律	48
1.3.4 恒容热、恒压热与焓	19	2.1.1 自发过程的共同特征	48
1.3.5 焦耳实验与理想气体的热力 学能和焓	21	2.1.2 热力学第二定律	49
1.4 单纯 pVT 变化的过程热	22	2.2 卡诺定理	50
1.4.1 热容与摩尔热容	22	2.2.1 热机效率	50
1.4.2 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系	23	2.2.2 卡诺循环	50
1.4.3 ΔU 和 ΔH 的计算	23		
1.4.4 过程热的计算	24		
1.5 可逆过程与理想气体的绝热可逆			

2.2.3 卡诺定理	51	蒸汽压的影响*	82
2.2.4 卡诺定理的推论	52	2.10 非平衡态热力学简介*	83
2.3 熵	53	基本要求	87
2.3.1 任意可逆循环的热温商与熵 的定义	53	习题	88
2.3.2 克劳修斯不等式	54	第三章 多组分系统热力学	92
2.3.3 熵增原理	55	3.1 拉乌尔定律和亨利定律	92
2.3.4 熵的物理意义	55	3.1.1 混合物系统组成的表示方 法	92
2.4 熵变的计算	56	3.1.2 拉乌尔定律	93
2.4.1 环境熵变	56	3.1.3 亨利定律	94
2.4.2 单纯 pVT 变化过程	56	3.1.4 拉乌尔定律与亨利定律对 比	94
2.4.3 相变过程	61	3.2 偏摩尔量	95
2.4.4 化学反应过程	63	3.2.1 偏摩尔量的定义	96
2.5 热力学第三定律	64	3.2.2 广度量与偏摩尔量的关系	96
2.5.1 能斯特热定理	64	3.2.3 不同组分同一偏摩尔量之间 的关系(吉布斯-杜亥姆方 程)*	97
2.5.2 热力学第三定律的普朗克 说法	64	3.2.4 不同偏摩尔量之间的关系	97
2.5.3 热力学第三定律	65	3.2.5 偏摩尔量的实验测定方法	97
2.5.4 规定摩尔熵和标准摩尔熵	65	3.3 化学势与多组分系统的热力 学基本方程	98
2.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数及 过程方向性的判据	66	3.3.1 化学势的定义	98
2.6.1 亥姆霍兹函数	66	3.3.2 多组分系统的热力学基本 方程	99
2.6.2 吉布斯函数	67	3.3.3 化学势判据	100
2.6.3 过程方向性的判据小结	68	3.4 气体物质的化学势	101
2.7 热力学基本方程及麦克斯韦关 系	69	3.4.1 理想气体的化学势	101
2.7.1 热力学基本方程	69	3.4.2 实际气体的化学势	102
2.7.2 吉布斯-亥姆霍兹方程	70	3.5 理想液态混合物各组分的化学 势	103
2.7.3 麦克斯韦关系式*	71	3.5.1 理想液态混合物的定义	103
2.7.4 其它重要关系式	73	3.5.2 理想液态混合物任一组分 的化学势	103
2.8 ΔA 及 ΔG 的计算	74	3.5.3 理想液态混合物的混合性 质	104
2.8.1 单纯 pVT 变化过程	74	3.6 理想稀溶液各组分的化学势	105
2.8.2 相变过程	75		
2.8.3 化学反应过程	76		
2.9 热力学第二定律应用示例	79		
2.9.1 克拉佩龙方程	79		
2.9.2 克劳修斯-克拉佩龙方程	80		
2.9.3 外压对纯物质凝聚相饱和			

3.6.1 溶剂的化学势	105	4.5.2 化学反应的恒压方程	130
3.6.2 溶质的化学势	106	4.5.3 恒压方程的应用	131
3.7 理想稀溶液的依数性	107	4.6 影响化学平衡的其它因素	133
3.7.1 蒸气压下降	107	4.6.1 压力的影响	133
3.7.2 凝固点降低(析出固体为纯 溶剂)	107	4.6.2 惰性气体的影响	134
3.7.3 沸点升高(溶质不挥发)	109	4.7 同时反应平衡组成的计算	135
3.7.4 渗透压	109	基本要求	137
3.8 实际液态混合物和实际溶液各 组分的化学势	111	习题	137
3.8.1 实际液态混合物各组分的 化学势表示式	111	第五章 相平衡	141
3.8.2 实际溶液中溶剂和溶质的 化学势表示式	112	5.1 相律	141
3.9 化学势表示式的应用示例	113	5.1.1 基本概念	141
3.9.1 化学势表示式在萃取平衡 中的应用——分配定律的 导出	114	5.1.2 相律	142
3.9.2 化学势表示式在渗透平 衡中的应用——范特霍 夫渗透压公式的导出	114	5.1.3 注意事项与应用	143
基本要求	115	5.2 单组分系统相图	144
习题	116	5.2.1 水的相图	145
第四章 化学平衡	119	5.2.2 单组分系统的典型相图	146
4.1 化学反应的平衡条件	119	5.2.3 单组分系统较为复杂的 相图	147
4.2 标准平衡常数 $K^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关 系	120	5.2.4 超临界流体萃取	148
4.2.1 标准平衡常数的定义	120	5.3 二组分系统液相完全互溶的 气液平衡相图	148
4.2.2 不同反应系统 $K^\ominus$ 的表示 形式	121	5.3.1 二组分系统相图的特点	148
4.2.3 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算	124	5.3.2 二组分系统液相完全互溶 的蒸气压—组成图	149
4.3 平衡常数的测定及平衡组成的 计算	127	5.3.3 二组分系统液相完全互溶 的沸点—组成图	153
4.4 化学反应的恒温方程	128	5.3.4 杠杆规则	154
4.5 化学反应的恒压方程——温度 对化学平衡的影响	130	5.3.5 精馏与分离原理	156
4.5.1 吉布斯-亥姆霍兹方程	130	5.4 二组分液态部分互溶及不互溶 系统的气液平衡相图	156
		5.4.1 二组分液态部分互溶系统 的平衡相图	156
		5.4.2 二组分液态完全不互溶系 统的平衡相图	159
		5.5 二组分系统的液固平衡相图	159
		5.5.1 液固系统相图的实验测定 方法	160

5.5.2 固态完全不互溶系统的典型相图	162	6.5 典型的复合反应	200
5.5.3 固态部分互溶系统的典型相图	163	6.5.1 对行反应	200
5.5.4 固态完全互溶系统的典型相图	165	6.5.2 平行反应	201
5.5.5 二组分液固系统形成化合物的典型相图	166	6.5.3 连串反应	203
5.5.6 二组分系统相图的特点与分析	168	6.6 复杂反应的速率方程	204
5.6 三组分系统相图*	172	6.6.1 复杂反应速率的近似处理方法	204
5.6.1 等边三角形坐标表示法	172	6.6.2 链反应	206
5.6.2 部分互溶的三液体系统	173	6.6.3 爆炸与支链反应	207
5.6.3 水盐系统	174	6.7 反应速率理论简介	208
基本要求	175	6.7.1 单分子反应理论	209
习题	176	6.7.2 反应碰撞理论	209
第六章 化学反应动力学	181	6.7.3 过渡状态理论	212
6.1 动力学的基本概念	181	6.8 光化学	215
6.1.1 化学反应速率	181	6.8.1 光物理过程	215
6.1.2 反应机理与基元反应	183	6.8.2 光化学定律	216
6.1.3 基元反应的质量作用定律	184	6.8.3 光敏反应	217
6.1.4 反应速率方程与反应级数	184	6.8.4 光化学反应动力学	217
6.2 具有简单级数反应的特点	185	6.9 催化反应	218
6.2.1 零级反应	185	6.9.1 催化反应的基本概念	218
6.2.2 一级反应	186	6.9.2 催化作用的基本特征	219
6.2.3 二级反应	187	6.9.3 均相催化反应	220
6.2.4 n 级反应	189	6.9.4 多相催化反应	221
6.3 反应级数的确定方法	191	6.10 溶液中的反应	222
6.3.1 积分法	191	6.10.1 溶液中反应的特点	222
6.3.2 微分法	192	6.10.2 溶液中反应的动力学方程	223
6.3.3 半衰期法	194	6.10.3 影响溶液中反应的其它因素	224
6.3.4 隔离法	195	6.11 化学动力学的其它领域*	224
6.4 温度对反应速率的影响	196	6.11.1 化学振荡反应	225
6.4.1 反应速率随温度变化的一般规律	196	6.11.2 交叉分子束技术	226
6.4.2 阿仑尼乌斯方程	196	6.11.3 分子反应动力学理论方法	226
6.4.3 活化能的理论解释	198	基本要求	227
		习题	227
		第七章 电化学	234
		7.1 电化学基本概念	234

7.1.1 导体的分类	234	7.7.2 浓差电池与液接电势	256
7.1.2 原电池与电解池	234	7.7.3 反应平衡常数的计算	258
7.1.3 法拉第定律	235	7.7.4 离子平均活度因子的计算	259
7.1.4 离子的电迁移率和迁移数	236	7.7.5 其它应用	259
7.2 电导率和摩尔电导率	238	7.8 电极极化与电解	260
7.2.1 电导、电导率、摩尔电导率的 定义	238	7.8.1 分解电压	260
7.2.2 电导和电导率的测定	239	7.8.2 电极极化与超电势	261
7.2.3 电导率和摩尔电导率与浓 度的关系	239	7.8.3 电解时的电极反应	262
7.2.4 离子独立运动定律	240	7.8.4 电解的应用	263
7.2.5 电导测定的应用	241	7.9 应用电化学*	263
7.3 电解质溶液的热力学性质	242	7.9.1 化学电源	263
7.3.1 离子的平均活度和平均活 度因子	242	7.9.2 金属的电化学腐蚀与防护	266
7.3.2 离子互吸理论*	244	基本要求	267
7.3.3 德拜-休克尔极限公式与 离子强度	244	习题	267
7.4 可逆电池与电池电动势	245	第八章 界面现象	271
7.4.1 原电池电极反应及原电池 图示方法	245	8.1 界面张力与高度分散系统的热 力学	271
7.4.2 可逆电池*	246	8.1.1 表面吉布斯函数与界面张 力	271
7.4.3 电池电动势及其测定方法	247	8.1.2 界面张力的影响因素	273
7.4.4 韦斯顿标准电池	247	8.1.3 含表面积的热力学基本方 程	274
7.5 原电池热力学	248	8.2 润湿现象与表面膜	274
7.5.1 电池反应的吉布斯函数变 与电池电动势的关系	248	8.2.1 润湿现象与润湿的分类	274
7.5.2 电池电动势与各组分活度 间的关系——能斯特方程	249	8.2.2 润湿角与杨氏方程	275
7.5.3 原电池其它热力学量的 计算	249	8.2.3 润湿的应用	276
7.6 电极电势与电极的种类	251	8.2.4 表面膜*	277
7.6.1 电池电动势与电极电势	251	8.3 弯曲液面的性质与亚稳态 现象	278
7.6.2 标准电极电势	251	8.3.1 弯曲液面的附加压力	278
7.6.3 电极的种类	253	8.3.2 毛细管现象	279
7.6.4 电池电动势的计算	254	8.3.3 弯曲液面的饱和蒸气压	281
7.7 电池设计原理与应用	255	8.3.4 亚稳态与新相的形成	283
7.7.1 电池设计原理	255	8.4 溶液表面	285
		8.4.1 溶液表面的吸附现象与表 面超量	285
		8.4.2 吉布斯吸附等温式	286

8.4.3 表面活性剂	288	9.6.1 乳状液	319
8.5 固体表面	290	9.6.2 泡沫	321
8.5.1 物理吸附与化学吸附	291	9.6.3 悬浮液	322
8.5.2 吸附量与吸附等温线	291	9.6.4 气胶体	323
8.5.3 弗罗因德利希吸附等温式	292	9.7 纳米技术与胶体*	323
8.5.4 单分子层吸附理论——兰 格缪尔吸附等温式	293	9.7.1 纳米技术与胶体	323
8.5.5 多分子层吸附理论—— BET 吸附等温式*	294	9.7.2 纳米材料的制备技术	324
基本要求	295	9.7.3 纳米材料的应用	325
习题	295	基本要求	326
第九章 胶体化学	299	习题	326
9.1 胶体化学概述	299	第十章 统计热力学	329
9.1.1 胶体化学概述	299	10.1 统计热力学基本概念	329
9.1.2 胶体的制备	300	10.1.1 统计系统的分类	329
9.2 胶体的光学和动力性质	301	10.1.2 分子的运动形式	330
9.2.1 胶体的光学性质	301	10.1.3 分子各运动形式的能级	331
9.2.2 胶体的动力性质	303	10.2 微态数与玻耳兹曼熵定理	333
9.2.3 胶体的流变性质*	305	10.2.1 能级分布与微态数	333
9.3 胶体的电学性质	306	10.2.2 玻耳兹曼熵定理	334
9.3.1 胶体的电学性质	306	10.2.3 能级分布微态数的计算	334
9.3.2 扩散双电层理论	307	10.2.4 热力学概率	336
9.3.3 憎液胶体的胶团结构	309	10.2.5 摘取最大项原理	336
9.3.4 流动电势的计算	310	10.3 玻耳兹曼统计	338
9.4 胶体的稳定性与聚沉	310	10.3.1 玻耳兹曼分布公式的推导	338
9.4.1 胶体的稳定性	310	10.3.2 配分函数与玻耳兹曼分布 公式	341
9.4.2 电解质对胶体的聚沉作用	312	10.3.3 配分函数与热力学基本函 数的关系	342
9.4.3 高分子化合物对胶体的作 用	314	10.4 分子的配分函数	343
9.5 高分子溶液*	315	10.4.1 配分函数的性质	344
9.5.1 高分子物质的摩尔质量	315	10.4.2 平动配分函数	345
9.5.2 高分子溶液的黏度	316	10.4.3 转动配分函数	346
9.5.3 非电解质高分子溶液的渗 透压	316	10.4.4 振动配分函数	348
9.5.4 唐南平衡	316	10.4.5 电子和核运动的配分函数	350
9.5.5 高分子的其它性质	318	10.5 理想气体的热力学基本函数	350
9.6 粗分散系统	319	10.5.1 热力学能与配分函数的关 系	350
		10.5.2 摩尔定容热容与配分函数	

的关系	352	附录九 元素的相对原子质量表(以 $^{12}\text{C}=12$ 相对原子质量为标准)	370
10.5.3 熵与配分函数的关系	353	附录十 部分物质的标准生成焓、标准生成吉布斯函数、标准熵及热容($p^\ominus=100\text{ kPa}, 25\text{ }^\circ\text{C}$)	371
10.5.4 理想气体的标准摩尔焓函数	356	附录十一 部分有机化合物的标准摩尔燃烧焓($p^\ominus=100\text{ kPa}, 25\text{ }^\circ\text{C}$)	375
10.5.5 理想气体的标准摩尔吉布斯自由能函数	356	附录十二 部分气体的摩尔定压热容与温度的关系($C_{p,m}=a+bT+CT^2$)	376
10.6 理想气体反应平衡常数的计算	357	附录十三 水溶液中部分溶质和离子的基本热力学数据($p^\ominus=100\text{ kPa}, 25\text{ }^\circ\text{C}$)	376
10.6.1 利用标准摩尔吉布斯自由能函数计算	357	附录十四 部分物质的临界参数	379
10.6.2 利用配分函数计算	358	附录十五 部分气体的范德华常数	380
10.6.3 过渡状态理论中速率常数计算式的理论推导	359	附录十六 水溶液中一些电极的标准电极电势及其温度系数($25\text{ }^\circ\text{C}$)	381
基本要求	361	习题参考答案	383
习题	361	索引	394
附 录	366		
附录一 主要参考书目	366		
附录二 SI 基本单位	366		
附录三 具有专门名称的 SI 导出单位和辅助单位	367		
附录四 SI 单位的词头	367		
附录五 希腊字母表	368		
附录六 基本常数	368		
附录七 换算因数	368		
附录八 常用数学公式	369		

绪论

0.1 物理化学的研究内容和研究方法

1. 什么是物理化学

化学是从原子、分子水平上研究物质(原子和分子的组合)运动的性质、变化规律以及影响因素的一门学科。无机化学研究无机物的性质及其变化规律,有机化学研究有机物的性质及其变化规律,分析化学研究物质的组成及其鉴定方法。这些学科研究不同类型物质的性质和变化规律及物质组成鉴定方法。然而,物质反应时往往伴随着物理变化,如吸热或放热、体积变化等;而物理变化反过来又会影响反应的进行,如加热可加快反应进行等,即物理变化与化学变化相互影响。物理化学就是研究这种相互影响规律的一门学科,主要是用物理方法研究反应的一般变化规律。无机化学、分析化学、有机化学、物理化学构成传统化学学科的四大分支学科。

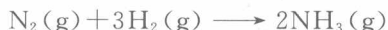
2. 物理化学的研究内容和目的

物理学有热力学、动力学、电学、统计力学、物质结构等分支学科,应用于化学形成化学热力学、化学动力学、电化学、统计热力学、结构化学等物理化学分支学科;另外,分子聚集成胶体、粗分散系统及相界面会影响物质的性质,亦属物理化学的研究内容,称为胶体化学和界面化学。

物理化学主要研究内容如下:

(1) 反应的方向与限度——热力学问题 研究反应在一定条件下的方向、限度及影响因素。

例如,合成氨反应:



常温常压下能否进行? 转化率有多大(限度)? 若不能进行,如何使它能进行(影响因素)? 需要多少能量(功和热)?

(2) 反应的速率和机理——动力学问题 反应如何进行(机理)? 反应是否快(速率)? 影响因素有哪些?

例如,合成氨反应在一定条件下若能进行,反应物 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $3\text{H}_2(\text{g})$ 是如何变成产物 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的? 变化是否快? 若反应缓慢,原因是什么? 如何加快反应速率?

(3) 物质结构与性能的关系——结构化学 物质的结构如何确定? 结构与性能关系如何? 这方面的内容一般单独另设课程。

原则上任何反应均有可能进行,但反应很慢或转化率很低时可认为不能进行。

研究物理化学的目的主要是预测反应过程的方向、快慢和限度,计算过程的能量,控制反应

的进行和生产成本。

3. 物理化学的研究方法

物理化学的研究方法按层次分有宏观方法(热力学与宏观动力学方法)、微观方法(物质结构方法)和介于两者之间的统计热力学方法。宏观方法是根据大量宏观实验总结出的基本规律,通过演绎(逻辑推理)方法,利用定义的一些热力学量和动力学量预测过程的方向、平衡条件和速率。微观方法是从分子结构出发,利用谱学实验或量子力学计算得到分子性质。统计热力学方法则利用分子性质通过统计平均计算得到宏观系统的性质。

0.2 物理化学的发展与应用

任何学科的建立与发展都与人类认识自然和生产生活的需要有着密切联系。从18世纪开始,人们对燃烧现象的进一步认识和利用燃烧反应产生的热作为动力的蒸汽机的产生促进了热力学和热化学的研究。到了19世纪,伏特(A Volta, 1745—1827)发明电池和法拉第(M Faraday, 1791—1867)发现电解定律促进了电化学的发展;古德贝格(C M Guldberg, 1836—1902)和瓦格(P Waage, 1833—1900)确立的质量作用定律促进了化学动力学的发展;格雷厄姆(T Graham, 1805—1869)提出胶体的概念促进了胶体化学的发展。到了19世纪70年代,物理化学作为一门学科已经形成,其标志之一是奥斯特瓦尔德(F W Ostwald, 1853—1932)和范特霍夫(J H van't Hoff, 1852—1911)在1877年创立了《物理化学杂志》。

19世纪到20世纪初是化学热力学的发展和成熟时期,热力学第一定律和热力学第二定律被广泛应用于各种化学系统,特别是溶液系统的研究。在此期间,阿仑尼乌斯(S A Arrhenius, 1859—1927)提出了电解质的电离学说,路易斯(G N Lewis, 1875—1946)提出了处理非理想系统的逸度和活度概念以及测定方法,吉布斯(J W Gibbs, 1839—1903)提出了多相平衡系统的研究方法和相律,范特霍夫研究了化学平衡,能斯特(W H Nernst, 1864—1941)发现了热定理,德拜(P J W Debye, 1884—1966)和休克尔(E Hückel, 1896—)提出了强电解质溶液的离子互吸理论,塔费尔(J Tafel)提出了氢的超电势理论。到了20世纪20年代,经典热力学即平衡态热力学已经完善。到了20世纪70年代初,普里戈金(I Prigogine, 1917—2003)等提出的耗散结构理论促进了热力学从对平衡态扩充到对非平衡态的研究。

化学动力学的研究起源于19世纪末期,阿仑尼乌斯首先提出了化学反应活化能的概念。到了20世纪初,博登斯坦(M Bodenstein, 1871—1942)和能斯特提出了链反应机理,辛歇乌德(C N Hinshelwood, 1897—1967)和谢苗诺夫(N Semyonov, 1896—1986)发展了自由基链式反应动力学。到了20世纪60年代,随着激光技术的出现和实验技术的不断提高,动力学从宏观走向微观和超快速反应动力学的研究。微观动力学和激光化学是目前最活跃的研究领域之一。在实验中不但能控制化学反应的温度和压力等条件,同时还能对反应物分子的内部量子态、能量和空间取向实行控制。目前的反应时间分辨率已达到飞秒(10^{-15} s)数量级。若时间分辨率再提高2~3个数量级,人类将有可能彻底认识和操控反应过程。

20世纪是结构化学的重要发展时期。20世纪初,劳厄(M Laue, 1879—1960)和布拉格(W H Bragg, 1862—1942)对X射线晶体结构的研究奠定了近代结晶化学的基础。量子力学的兴起又促进了对分子微观结构的认识。鲍林(L Pauling, 1901—1994)等提出的杂化轨道理论以及氢

键和电负性等概念;路易斯提出的共价键概念;鲍林和斯莱脱(J C Slater)完善的价键方法;穆利肯(R S Mulliken, 1896—1986)和洪特(F Hund, 1896—)发展的分子轨道方法;使价键法和分子轨道法成为近代化学键理论的基础。到了 20 世纪 50 年代以后,实验技术的发展促进了从基态稳定分子进入各种激发态结构的研究。同时,在测定复杂生物大分子晶体结构如青霉素、维生素 B₁₂、蛋白质、胰岛素和脱氧核糖核酸的螺旋体构型等方面获得成功。电子能谱的出现又使结构化学研究能够从物体的体相转到表面相,对于固体表面和催化剂而言,这是一个非常有效的研究方法。结构化学的研究对象正从一般键合分子扩展到准键合分子、范德华分子、原子簇、分子簇和非化学计量化合物。

随着计算机技术的发展,物理化学的分支——量子化学应运而生。福井谦一(Kenich Fukui, 1918—1998)提出的前线轨道理论以及伍德沃德(R B Woodward, 1917—1979)和霍夫曼(R Hoffmann, 1937—)提出的分子轨道对称守恒原理的建立是量子化学的重要发展。波普尔(J A Pople, 1925—)发展的半经验和从头计算法为量子化学的广泛应用奠定了基础。目前,量子化学已成为研究分子和材料性质的重要方法之一。

材料的性能不仅与结构有关,同时还与分散度有关。传统上,人们比较重视宏观物质和分子分散的微观系统的研究,对分子聚集体构成的介观领域如胶体和粗分散系统亦有所研究,但侧重在液相和气相分散系统,而对固相分散系统重视不够。到了 20 世纪 80 年代以后,人们才对这个领域重视起来,发现了许多奇异现象。目前,三维尺寸在 1~1 000 nm 的纳米系统已成为材料、化学、物理等学科的前沿研究热点。

由上可见,物理化学对化工、材料等方面的研究非常有用,特别是结构化学、胶体与界面化学等正变得尤为重要。当然,最基础的仍是化学热力学和动力学方面的内容。

0.3 物理量、数值与单位

任何物理量都可表示为

$$\text{物理量} = \text{数值} \times \text{单位}$$

例如:

$$p = 101.325 \text{ kPa}$$

因此,运算时不但要写物理量的数值,同时亦要写物理量的单位(量纲)。特别要注意的几个问题:

- (1) 在图、表中往往只给出物理量的数值,这时可表示为“物理量/单位=数值”。
- (2) 有些物理量没有单位,例如压缩因子 Z 、活度因子 γ 等,称为量纲一的量,单位为 1。
- (3) 物理量符号通常用斜体表示,数值和单位用正体表示。

例如,电压为 10 伏,表示为 $E = 10 \text{ V}$ 。

- (4) 指数 e^x 和对数 $\ln(x)$ 中的量 x 为量纲一的量。若出现物理量,必须除去其量纲。

例如,物理化学常见的表达式之一,蒸气压 p 与温度 T 的关系应写为

$$\ln(p/[p]) = -\Delta H_m^*/RT + c$$

式中, $[p]$ 为压力单位。