

高等学校教材

物理化学 教学笔记

杨 桦 主编

高等教育出版社



高等学校教材

物理化学 教学笔记

杨 桦 主编

高等教育出版社·北京

内容提要

本书为作者主讲物理化学课程 23 年来的教学笔记,将物理化学教学内容进行归纳和提炼,有助于学生更好地学习物理化学,也有助于教师备课和讲授。

物理化学课程是化学基础理论课程,概念多,但抽象;公式多,且有适用条件,要应用一定的高等数学知识才能解决物理化学的计算问题。学生不仅要学习物理化学的基本概念、基本原理和主要计算公式,更重要的是要学会运用逻辑思维方法。本书主要是作者在长期从事物理化学教学中的教学笔记及经验的总结,内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、相平衡、化学平衡、统计热力学、化学动力学、基元反应的速率理论、电化学、胶体与界面。通过对物理化学知识体系的总结归纳,培养学生独立分析问题和解决问题的能力,从而提高学生的创新意识和创新能力。

本书可作为综合性大学、高等师范院校化学类、近化学类各专业,以及工科院校相关专业的教学辅导书,也可供有关科技和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学教学笔记/杨桦主编. --北京:高等教育出版社, 2018.11

ISBN 978-7-04-050711-9

I. ①物… II. ①杨… III. ①物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 233439 号

策划编辑 李 颖

责任编辑 沈晚晴

封面设计 李小璐

版式设计 马敬茹

插图绘制 黄云燕

责任校对 李大鹏

责任印制 韩 刚

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

印 刷 北京东君印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 21

字 数 410 千字

购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>

<http://www.hepmall.com>

<http://www.hepmall.cn>

版 次 2018 年 11 月第 1 版

印 次 2018 年 11 月第 1 次印刷

定 价 39.20 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 50711-00

序

物理化学是化学基础理论课程。相对而言,物理化学的概念多,且抽象;公式多,且有适用条件。而且要应用一定的高等数学知识,才能解决物理化学的计算问题。在这门课中,我们不仅要学习物理化学的基本概念、基本原理和主要计算公式,还要强调运用逻辑思维方法来学习物理化学。通过学习,提高学生独立分析问题和解决问题的能力,进而提高学生的创新意识和创新能力。

本书为作者长期从事物理化学教学以来的教学笔记及经验的总结,主要包括:热力学第一定律、热力学第二定律、溶液—多组分体系热力学、相平衡、化学平衡、统计热力学、化学动力学、基元反应的速率理论、电化学、界面及胶体等。作者以精炼的笔墨,对物理化学教学内容进行归纳和提炼,并以课堂笔记的形式表示出来。同时,书中专门留有空白,以便于学生将学习中遇到的延伸和扩展的内容记录下来。之外,为增加教材趣味性,本书每章末尾还以小故事及案例的形式简要介绍了一些从事物理化学研究的科学家的生平及工作。

学习本书还可以参考爱课程网上发布的国家级精品资源共享课吉林大学物理化学课程的讲课视频(http://www.icourses.cn/coursestatic/course_3400.html)。

杨桦

2018年7月于吉林大学

物理量符号表

a 活度	和压力表示的标准平衡常数
A 亥姆霍兹自由能, 指前因子	K_b 沸点升高常数
A_s 界面(或表面)面积	K_f 凝固点降低常数
b 质量摩尔浓度	K_H 亨利常数
c 物质的量浓度或浓度	L 阿伏加德罗常数, 长度
C 热容	m 质量
d 直径	M 摩尔质量
D 解离能, 介电常数	n 物质的量, 反应级数
e 元电荷	N 粒子数
E 能量, 电池反应的电动势	p 压力
E_a 活化能	P 概率, 动量, 概率因子
E_c 临界能	q 广义坐标
$E^\ominus$ 电池反应的标准电动势	Q 热量, 配分函数, 电荷量
f 力, 逸度	r 半径, 反应速率
F 力, 法拉第常数	R 摩尔气体常数, 电阻
g 简并度, 重力加速度	S 熵, 总自旋量子数
G 吉布斯自由能	t 摄氏温度, 时间, 离子迁移数
h 高度, 普朗克常量	$t_{1/2}$ 半衰期
H 焓	T 热力学温度, 动能
I 转动惯量, 电流, 离子强度, 光强度	u 速度, 离子电迁移率
j 电流密度	U 热力学能
J 角量子数	V 体积, 势能
k 玻耳兹曼常数, 反应速率常数	W 功
K 组分数, 平衡常数, 如 K_x 为摩尔分数表示的平衡常数	x_B 物质 B 的摩尔分数
$K^\ominus$ 标准平衡常数。如 $K_a^\ominus, K_c^\ominus, K_f^\ominus$, $K_p^\ominus$ 分别为以活度、浓度、逸度	Z 压缩因子, 碰撞数
	$\overline{Z_B}$ 偏摩尔量
	α 转化率
	Γ 吸附量

γ	活度因子,逸度因子	μ_{B}	物质 B 的化学势
ε	能量	$\mu_{\text{J-T}}$	焦耳-汤姆孙系数
ζ	电动电势	ν	频率,化学计量数
η	热机效率,黏度,超电势	$\tilde{\nu}$	波数
Θ_{D}	德拜温度	ξ	反应进度
Θ_{r}	转动温度	Π	渗透压
Θ_{v}	振动温度	σ	表面张力
θ	接触角,表面覆盖度	ν	振动量子数
κ	电导率	φ	电极电势
Λ_{m}	摩尔电导率	Ω	微观状态数
Λ_0	极限摩尔电导率	ρ	密度,电阻率
λ	波长,离子的摩尔电导率		

目 录

物理量符号表

绪论	1
§ 0-1 物理化学的目的和内容	1
§ 0-2 物理化学的建立与发展	2
§ 0-3 物理化学的学习方法	3
§ 0-4 中国物理化学专业领域的院士	3
第一章 热力学第一定律	5
§ 1-1 热力学概论	5
§ 1-2 基本概念和术语	6
§ 1-3 热力学第一定律	9
§ 1-4 最大功和可逆过程	14
§ 1-5 焓	21
§ 1-6 热容	21
§ 1-7 热力学第一定律对理想气体的应用	24
§ 1-8 热力学第一定律对实际气体系统的应用	33
§ 1-9 热力学第一定律对化学反应的应用——热化学	35
§ 1-10 几种热效应	40
§ 1-11 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	40
§ 1-12 非等温反应的热量计算	42
§ 1-13 压力 p 对热效应的影响	42
本章重点	43
小故事和案例	43
第二章 热力学第二定律	47
§ 2-1 自发变化的共同特征——不可逆性	47
§ 2-2 热力学第二定律	47
§ 2-3 卡诺定理	48
§ 2-4 熵的概念	49
§ 2-5 克劳修斯不等式与熵增加原理	53

§ 2-6 熵变的计算	56
§ 2-7 熵的统计意义——物理意义	66
§ 2-8 亥姆霍兹自由能 A 和吉布斯自由能 G	68
§ 2-9 变化方向与限度的热力学判据	70
§ 2-10 ΔG 的计算	71
§ 2-11 几个热力学函数间的关系	79
本章重点	83
小故事和案例	84
第三章 溶液—多组分系统热力学	89
§ 3-1 偏摩尔量和化学势	89
§ 3-2 气体组分的化学势	97
§ 3-3 稀溶液中的两个经验定律	105
§ 3-4 理想液体混合物中组分的化学势	107
§ 3-5 稀溶液中组分的化学势	108
§ 3-6 稀溶液的依数性	110
§ 3-7 实际溶液	115
本章重点	118
小故事和案例	118
第四章 相平衡	121
§ 4-1 相律	121
§ 4-2 单组分系统的两相平衡	124
§ 4-3 单组分系统的相图	126
§ 4-4 二组分气液系统	128
§ 4-5 二组分固液系统	136
§ 4-6 相图边界理论简介	144
本章重点	146
小故事和案例	147
第五章 化学平衡	155
§ 5-1 化学反应的方向和限度	155
§ 5-2 化学反应等温式	157
§ 5-3 平衡常数及表示式	159
§ 5-4 温度 T 对平衡常数的影响	166
§ 5-5 其他影响因素	167
§ 5-6 同时平衡	170

本章重点	171
小故事和案例	172
第六章 统计热力学	173
§ 6-1 概论	173
§ 6-2 粒子的运动状态和微观分布	174
§ 6-3 玻耳兹曼分布定律	178
§ 6-4 独立子系统的统计热力学关系式	183
§ 6-5 配分函数的计算及简单应用	186
本章重点	208
小故事和案例	208
第七章 化学动力学	211
§ 7-1 化学反应的速率方程	213
§ 7-2 具有简单级数的反应	218
§ 7-3 温度 T 对反应速率 r 的影响	230
§ 7-4 典型的复杂反应	236
§ 7-5 稳态近似与平衡态近似	243
本章重点	245
小故事和案例	245
第八章 基元反应的速率理论	247
§ 8-1 简单碰撞理论	247
§ 8-2 过渡态理论	252
§ 8-3 阿伦尼乌斯公式与速率理论的比较	257
本章重点	257
小故事和案例	257
第九章 电化学	259
§ 9-1 电解质溶液的导电现象	260
§ 9-2 电解质溶液的活度和活度因子	270
§ 9-3 可逆电池电动势	273
§ 9-4 电极电势和标准电极电势	283
§ 9-5 浓差电池和液体接界电势	290
§ 9-6 电解和极化现象	294
§ 9-7 应用电化学	296
本章重点	299
小故事和案例	299

第十章 界面及胶体 302

 § 10-1 表面自由能与表面张力 302

 § 10-2 弯曲表面现象 304

 § 10-3 吸附作用 307

 § 10-4 胶体分散系统 313

 本章重点 321

 小故事和案例 321

参考文献 324

绪 论

§ 0-1 物理化学的目的和内容

一、什么是物理化学

物理化学是从物质的物理现象和化学现象的联系入手,探求化学变化基本规律的一门科学,在实验方法上主要采用物理方法。

(1) 物理化学是介于物理和化学之间最早相互渗透的(边缘)科学。在研究物理(化学)时涉及化学(物理),使两门学科互相渗透。

例:研究化学反应时,涉及反应热。

(2) 物理化学是研究物理变化和化学变化之间相互关系的学科。化学变化常伴有物理变化,如温度、压力、体积、浓度、热效应、电效应、光效应等,而这些因素的变化又可能引起化学变化或影响化学变化的进行。

例:电池:化学变化 $\rightarrow$ 电流;

照相:光 $\rightarrow$ 照相底片 $\rightarrow$ 化学变化 $\rightarrow$ 显像。

(3) 物理化学是用物理方法来研究化学变化规律的学科。

① 理论方法 热力学方法、量子力学方法、统计力学方法。

- 热力学方法:研究宏观系统的宏观现象,研究其宏观性质及相互关系,以两个热力学定律为基础。
- 量子力学方法:主要在原子、分子结构研究,系统和性质都是微观的。
- 统计力学方法:研究大量质点的宏观系统,用概率规律来处理系统的大量质点解释宏观性质,了解微观性质。

② 实验方法 热力学方法、电磁学方法、光学方法。

- 热力学方法: T, p, V 的测定,热效应,相平衡等。
- 电磁学方法:偶极矩、磁化率、顺磁共振、核磁共振。
- 光学方法:折射、红外光谱、紫外光谱、光电子、X射线等。

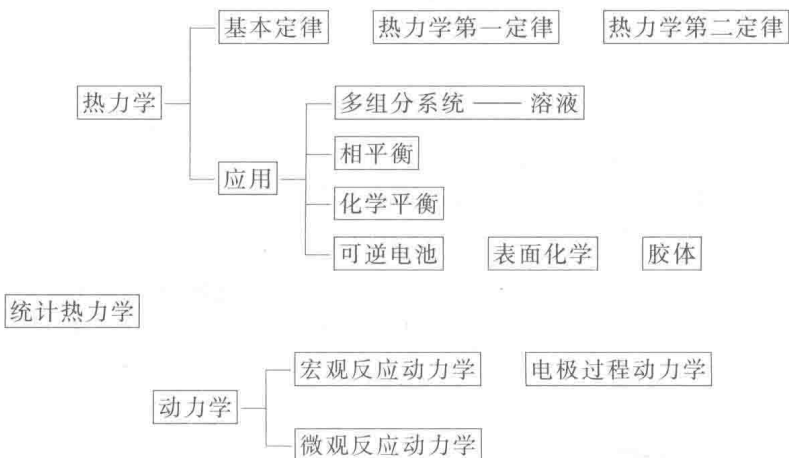
二、物理化学研究的内容

1. 化学反应的方向和限度的问题

——化学热力学主要解决的问题

2. 化学反应的速率和机理问题
——化学动力学主要解决的问题
3. 物质结构和性能的关系
——物质结构主要解决的问题
4. 宏观与微观的关系
——统计热力学主要解决的问题

物理化学课程的内容



物理化学的建立与发展
及著名物理化学家

§ 0-2 物理化学的建立与发展

18 世纪开始萌芽:从燃素说到能量守恒与转化定律。俄国科学家罗蒙诺索夫最早使用“物理化学”这一术语。

19 世纪中叶形成:1887 年德籍俄国科学家奥斯特瓦尔德(W. Ostwald)和荷兰科学家范特霍夫(J. H. van't Hoff)合办了第一本《物理化学杂志》(德文)。

物理化学的发展大致分三个阶段:

1. 1887—1920 年

宏观理论建立。以化学热力学理论的成熟和宏观反应速率理论的建立为特征。

2. 1920—1960 年

微观理论的建立。物理化学研究进入了物质微观结构及化学反应的基元反应速率理论。

3. 1960 年至今

非平衡态理论建立。各种实验技术的出现,促进了物理化学向纵深发展,研究工作进入了分子水平。主要表现为:从宏观到微观,从静态到动态,从定性到定量,从体相到表面,从平衡到非平衡,从单一学科到边缘学科。

物理化学在 20 世纪迅速发展,新测试手段和新的数据处理方法不断

涌现,形成了许多新的分支学科,如化学热力学、化学动力学、电化学、表面化学、胶体化学、量子化学、结构化学、热化学等。

§ 0-3 物理化学的学习方法

1. 注意逻辑推理的思维方法

概念多,较抽象;

公式多,又相互关联,同时又有严格的使用条件和范围;

注重抽象性、逻辑性和适用性。

2. 重视习题

3. 及时总结

4. 重视学习方法和实践环节

知识+方法+实践=创新能力

5. 参考书

(1) 杨永华,杨桦,郭玉鹏,等. 物理化学. 2 版. 北京:高等教育出版社, 2017.

(2) 杨永华,夏宝辉,杨桦,等. 物理化学题解. 2 版. 北京:高等教育出版社, 2017.

(3) 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等. 物理化学. 5 版,北京:高等教育出版社, 2005(上册),2006(下册).

(4) 彭笑刚. 物理化学讲义. 北京:高等教育出版社,2012.

(5) 朱志昂,阮文娟. 物理化学. 6 版. 北京:科学出版社,2016.

(6) 天津大学物理化学教研室. 物理化学. 5 版. 北京:高等教育出版社, 2009.

(7) Atkins P, Paula J. Physical Chemistry. 10th ed. London: Oxford University Press, 2010.

§ 0-4 中国物理化学专业领域的院士

(至 2017 年,化学部:128 人,物理化学专业:44 人)

厦门大学:催化化学(蔡启瑞,万惠霖);电化学(田昭武,田中群,孙世刚);理论化学(张乾二);结构化学(郑兰荪)

中国科学院福建物质结构研究所:结构化学(吴新涛,梁敬魁)

南京大学:理论化学(江元生);催化化学(陈懿)

吉林大学:理论化学(唐敖庆,孙家钟)

武汉大学:电化学(查全性)

复旦大学:结构化学(赵东元)

中国科学院上海药物研究所:计算化学(陈凯先)

华东师范大学:催化化学(何鸣元)

中国科技大学:化学动力学(朱清时);表面化学(侯建国)

中国科学院陕西煤炭化学研究所:催化化学(彭少逸)

北京大学:理论化学(徐光宪,黎乐民);结构化学(唐有祺),电化学(刘忠范)

中国科学院化学研究所:化学动力学(朱起鹤);胶体与界面(江龙);有机固体(朱道本);结构化学(白春礼,万立骏);光化学(姚建年,赵进才);化学热力学(韩布兴)

中国石油化工集团公司北京石油化工研究院:催化化学(闵恩泽,舒心田)

北京师范大学:理论化学(刘若庄);光化学(方维海)

中国科学院大连化学物理研究所:化学动力学(张存浩,何国钟,沙国河,杨学明,张东辉);催化化学(林励吾,李灿,包信和)

华东理工大学:分子热力学(胡英)

第一章 热力学第一定律

§ 1-1 热力学概论

一、概论

1. 热力学

热力学是物理学的一个分支。

共有三条基本定律：

热力学第一定律：能量转化过程中的数量守恒；

热力学第二定律：能量转化过程中进行的方向和限度；

热力学第三定律：低温下物质运动状态。

热力学为各种物质的热力学函数的计算提供科学方法。

2. 热力学应用于研究化学

把热力学中的基本原理用来研究化学现象及与化学有关的物理现象——化学热力学

化学变化中的能量转化，反应的热效应——热力学第一定律的应用

化学变化的方向和限度——热力学第二定律的应用

3. 典型实例



由热力学知道， $p > 15\,000p^\ominus$ 时，反应才有可能发生。

今天已实现了这个转变($60\,000p^\ominus$, $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, 催化剂)。

二、热力学研究方法的特点和局限性

1. 热力学研究方法的特点

(1) 研究大量粒子的宏观系统的宏观性质之间的关系及变化规律。

(2) 不考虑微观粒子的微观结构。

(3) 不涉及反应的速率和机理。

2. 优点和局限性

(1) 热力学只研究系统的始态和终态；

根据始态和终态的性质而得到可靠的结果；

不考虑变化中的细节；

不考虑物质内部的结构因素。

- (2) 不考虑时间因素。
- (3) 不考虑粒子的个别行为。

§ 1-2 基本概念和术语

一、系统和环境

1. 定义

- (1) 系统:研究的对象,它包括一部分的物质或空间。
特点:a) 是宏观系统;
b) 系统要占有空间;
c) 系统是多种多样的,可以是气、液、固及多个相的系统。
- (2) 环境:指系统以外与系统密切相关的部分。
特点:a) 系统与环境之间有确定的界面;
b) 这种界面可以是真实的,也可以是虚构的;
c) 系统与环境的划分不是固定不变的。

2. 实例

水与乙醇组成的系统见图 1.1。

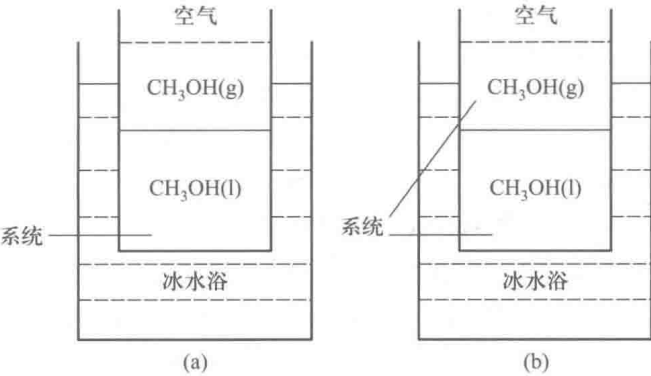


图 1.1 水与乙醇的系统
[(a)、(b)分别为不同系统的划分]

图 1.1 中,系统与环境的划分见表 1.1。

表 1.1 水与乙醇的系统中系统与环境的划分

	系统	环境	界面
(a)	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{空气} + \text{冰水浴}$	g-l 界面(真实)
(b)	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g+l})$	空气+冰水浴	空气-甲醇气界面(虚构)

3. 分类

敞开系统:系统与环境间既有物质交换,又有能量交换。

封闭系统:系统与环境间没有物质交换,只有能量交换。

孤立系统:系统与环境间既无物质交换,又无能量交换。

二、状态和性质

1. 定义

状态:系统一系列性质的综合表现。

性质:描述状态的宏观物理量,又称状态函数或状态变量。

几何性质:体积、面积;

力学性质:压力、表面张力、密度;

电磁性质:电流、磁场强度;

化学性质:物质的量、摩尔分数;

热力学性质:温度、熵、热力学能、焓、亥姆霍兹自由能、吉布斯自由能。

2. 特点

(1) 状态一定,系统所有的性质都是确定的。

(2) 状态改变了,不一定所有性质都改变;

但性质改变了,状态一定改变。

例如,理想气体的等温过程 $(p_1, V_1) \rightarrow (p_2, V_2)$

状态改变了, T 不变。

3. 状态函数

状态函数的形式: $V(T, p)$, $T(p, V)$ 等。

状态函数的特点:

(1) 其变化值只与系统的始态和终态有关,而与变化的途径无关。

(2) 是单值函数、连续、可微分。

(3) 具有全微分性。

$$Z = Z(x, y)$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy$$

对于 $V(T, p)$, 有

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

对于 $p(T, V)$, 有

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

4. 系统的性质分类

(1) 容量性质(或广度性质,或量度)

容量性质的数值与系统中物质的数量成正比,具有加和性,如 m, n, V, U 。