

责任编辑 胡超平
封面设计 鼎 闻
策 划 鼎 闻

统一会计制度丛书

企业会计制度释疑

金融企业会计制度释疑

小企业会计制度释疑

ISBN 7-80155-343-8



9 787801 553430 >

ISBN7-80155-343-8/F · 248

定价: 40.00 元

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/朱传征主编. —北京:高等教育出版社,
2002.7

ISBN 7-04-010691-4

I. 物... II. 朱... III. 物理化学—高等教育
—自学考试—教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 098132 号

物理化学

朱传征 主编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

传 真 010-64014048

购书热线 010-64054588

免费咨询 800-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

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

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 人民教育出版社印刷厂

开 本 850×1168 1/32

印 张 22.5

字 数 570 000

版 次 2002 年 7 月第 1 版

印 次 2002 年 7 月第 1 次印刷

定 价 30.50 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



前 言

在实施“科教兴国”和“可持续发展”战略下,我国教育必须从应试教育转向素质教育,体现在思想道德素质、科学文化素质、身体心理素质和劳动技能素质四个方面。教育部在加强素质教育的同时,采取了许多行之有效的切实措施,大力提高师资水平,实施了师资培训的系统工程,“专升本”教材的编写是这一系统工程的重要一环。

我们对“专升本”《物理化学》教材编写原则进行了思考,首先要正确定位:针对“专升本”学生和物理化学学科这两个客体,正确定位教学要求,体现为“一个实际、二个结合和三个统一”,即密切联系中学化学改革实际,体现传统学科与高科技的结合,力争知识、能力、素质三者的统一。其次,在编写中要处理好四个关系:起点与终点的关系,专科与本科的关系,个别与一般的关系,系统与重点的关系。编写时相应地采取了一些具体措施,例如,内容选取要精练,带有复习、总结性,但也要照顾到学科的系统性、先进性、科学性和正确性。为了便于自学,每章结束增设了“概念辨析”和“典型题解”,以帮助读者掌握基本概念,学以致用。

物理化学是一门理论性较强的基础课。它要求读者除认真阅读、反复思考,并演算一定数量的习题和进行实验外,还要求根据物理化学研究方法的特点去学习,化基本知识为自己的见解,才能真正学好。

本书除着重介绍物理化学的基本知识外,还对本学科的发展前沿予以适当的反映,使读者对物理化学这门学科,既学有所获又感不足,并对它的未来充满信心,借以激发他们进一步研究、自觉提高科学水平的决心和行动。

希望通过物理化学课程的学习,在科学思维方式和研究方法方面有所突破,既有丰富的想象力,善于进行发散性思维,习惯于寻找多种答案,同时又善于进行收敛性思维,作出优化的选择。本书由朱传征教授主编,褚莹教授任副主编,参加编写工作的有戴立益副教授(第一章)、徐承天副教授、朱传征教授(绪论、第二章)、陈平初副教授(第三、四、五章)、赵孔双教授(第六、九章)、褚莹教授(第七章)、徐伟英教授(第八章)。他们长期从事物理化学及有关专业课教学和科研工作,积累了丰富的教学经验,对学生学习物理化学及有关专业的疑难问题比较清楚,在编写本书的过程中曾予以注意和考虑,并努力使读者在阅读本书的过程中通过思考,尽量避免发生类似的疑难。但适量的疑问还是应该有的,没有疑问,一看就懂,也就谈不上学习、心得和收获。

根据《中学教师进修高等师范本科(专科起点)教学计划》(试行)对本课程教学课时的规定并依据专升本教学的实际情况,建议师生在使用本教材时参考如下的课时分配方案:

教 学 内 容	课 时 分 配				
	脱产	业余	函 授		
			面授	自学	合计
第一章 热力学第一定律和热化学	9	9	6	12	18
第二章 热力学第二定律和第三定律	15	15	11	22	33
第三章 多组分均相体系	7	7	5	10	15
第四章 相平衡	8	8	6	12	18
第五章 化学反应平衡	8	8	5	10	15
第六章 统计热力学初步	12	12	8	16	24
第七章 电化学	17	17	11	22	33
第八章 化学动力学	22	22	14	28	42
第九章 界面现象与分散体系	10	10	6	12	18
课时合计	108	108	72	144	216

感谢高等教育出版社夏鲁惠副编审的大力支持和辛勤工作，才能使本书在较短的时间内奉献给读者。

本书编写时间仓促，又限于水平，如有不当之处，请有关专家和读者指正。

编 者

2001年6月

目 录

绪论	1
第一章 热力学第一定律和热化学	11
1.1 热力学常用的基本术语	11
1.2 热力学第一定律	21
1.3 焓与热容	24
1.4 热力学第一定律的应用	29
1.5 热化学(一)	36
1.6 热化学(二)	42
本章小结	47
概念辨析	49
典型题解	50
思考题	54
习题	56
第二章 热力学第二定律和第三定律	60
2.1 宏观实际过程的自发变化和限度	60
2.2 热力学第二定律	64
2.3 熵变的计算	71
2.4 热力学第三定律	81
2.5 自由能	88
2.6 热力学函数间的基本关系式	101
2.7 非平衡态热力学简介	107
本章小结	113
概念辨析	115
典型题解	120
思考题	141
习题	142

第三章 多组分均相体系	147
3.1 偏摩尔量与化学势	147
3.2 气体体系中各组分的化学势	156
3.3 溶液体系中各组分的化学势	161
3.4 稀溶液的依数性	174
3.5 液体或固体混合物的化学势	178
3.6 水污染	179
本章小结	181
概念辨析	183
典型题解	187
思考题	195
习题	197
第四章 相平衡	199
4.1 相平衡条件	199
4.2 单组分体系	204
4.3 二组分气-液体系	208
4.4 二组分固-液体系	216
4.5 三组分体系	226
4.6 相图与新材料	230
本章小结	232
概念辨析	233
典型题解	237
思考题	245
习题	247
第五章 化学反应平衡	252
5.1 化学反应的方向和平衡条件	252
5.2 几类化学反应体系的平衡常数	256
5.3 化学反应的标准自由能变化	263
5.4 人为可控条件对化学平衡的影响	264
5.5 ATP 水解热力学	269
本章小结	271

概念辨析	272
典型题解	279
思考题	294
习题	295
第六章 统计热力学初步	300
6.1 粒子体系统计分布的基本知识	300
6.2 麦克斯韦 - 玻耳兹曼统计	306
6.3 配分函数与热力学函数的关系	315
6.4 统计热力学的若干应用	339
本章小结	360
概念辨析	361
典型题解	364
思考题	369
习题	370
第七章 电化学	372
(一) 电解质溶液	373
7.1 电化学的基本概念和法拉第定律	373
7.2 离子的迁移数	376
7.3 溶液的电导	380
7.4 强电解质溶液理论简介	394
(二) 可逆电池的电动势及其应用	403
7.5 可逆电池和可逆电极	404
7.6 可逆电池的热力学	411
7.7 电极电势和电池的电动势	416
7.8 浓差电池	429
7.9 电动势的测定及其应用	431
(三) 不可逆电极过程	441
7.10 极化作用与超电势	442
7.11 电解时的电极反应	450
7.12 金属的电化学腐蚀与防护	455
7.13 化学电源	460
本章小结	465

概念辨析	467
典型题解	475
思考题	483
习题	486
第八章 化学动力学	491
8.1 反应速率与速率方程	492
8.2 简单级数反应的动力学方程	500
8.3 温度对反应速率的影响	511
8.4 几种典型的复杂反应	522
8.5 链反应	535
8.6 基元反应的速率理论	543
8.7 光化学反应	557
8.8 催化作用	566
8.9 分子态反应动力学简介	583
本章小结	587
概念辨析	588
典型题解	595
思考题	604
习题	606
第九章 界面现象与分散体系	613
9.1 界面现象	613
9.2 分散体系	643
9.3 高分子溶液	667
9.4 表面活性剂	672
概念辨析	689
典型题解	692
附录 I 参考书目	695
附录 II 一些物质的热力学函数	696

绪 论

物理化学是根据物理运动和化学运动之间的互相关联和互相转化来研究物质结构及化学运动中具有普遍性的一般规律的科学。例如, $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ 。这一化学运动伴有发热、发光、体积缩小等物理运动。同时, 物理运动的形式, 如温度、压力、浓度、光、电等, 甚至分子内部的微观物理运动亦会影响化学运动。物理化学就是根据这种互相关联和转化去研究物质变化的规律, 如原始反应物能否自发转化成生成物, 变化中伴有怎样的能量变化, 反应将进行到什么程度, 反应的机理与速率如何等等。

(一)

早在 18 世纪中叶就已经形成了“物理化学”的概念。1736 年还是大学生的罗蒙诺索夫(Lomonosov M V, 1711—1765)前往德国进修化学和冶金学, 第一次接触到当时物理学和化学的一些新观点, 尤其是当时盛行的燃素说, 并不能解释许多化学现象, 他针对这种情况, 面对现实, 结合自己的实验工作, 逐步认识到要把物理学与化学的研究方法结合起来, 首次提出“物理化学”这一术语, 1752 年开始, 他为学生讲授自己编写的“物理化学教程”。

19 世纪 70 年代以前, 物理化学还没有形成一门学科, 只是在个别研究方面取得了突出的成绩, 如 1836 年赫斯(Hess G H, 1802—1850)提出的赫斯定律, 是能量守恒转化定律的前驱, 是发展化学热力学的基础; 1799 年伏打(Volta A, 1745—1827)发明电堆, 将几十块银片和锌片交替重叠, 每对金属间插入浸过盐水的纸片或布条, 组成了世界上第一个电池; 1884 年勒夏忒列(Le Chate-

lier H, 1850—1936)提出了平衡移动原理。还有不少人在分散地进行探索,但往往受到行而上学自然观的影响,使他们对自己从事学科以外的问题漠不关心,正如恩格斯在谈论电化学时说过,“维德曼在说明电火花对化学分解和重新化合的影响时宣称:这宁可说是化学上的事情,在同一情况下,化学家也宣称:这倒不如说是物理学上的事情”。而恩格斯则强调,“这样,在分子科学和原子科学接触点上,双方都称与己无关,但是恰恰就是在这一点上可望取得最大的成果”。

科学的发展促使人们将化学领域中积累的大量经验材料进行总结、归纳和提高,物理化学正是顺应了当时化学热力学、化学动力学和电化学三大领域的迅猛发展的需求,于1887年由范霍夫(van't Hoff J H, 1852—1911)和奥斯特瓦尔德(Ostward W, 1853—1932)在莱比锡正式创刊《物理化学杂志》,标志着一门新的独立的二级学科的诞生。为此,范霍夫曾说过“物理化学是把物理学的知识引入化学学科,以便更富成果地发展化学”。

任何一门新学科的诞生,都有丰富的科学实践基础,有一定的社会历史背景,更需有一批科学先驱者的创新精神和艰苦踏实的工作,范霍夫、奥斯特瓦尔德和阿累尼乌斯(Arrhenius S, 1859—1927)为物理化学体系的形成作出了许多卓越的贡献,被誉为“物理化学三剑客”,他们三人分别于1901年、1909年和1903年荣获诺贝尔化学奖,其中范霍夫是全世界第一个荣获诺贝尔化学奖的科学家。

物理化学在化学科学中占有极其重要的地位,具有在理论上综合统一其他化学学科的功能和作用,在内容上基本上涵盖了化学学科的知识体系,而且还集中体现了物理化学家的科学思维方式与研究方法的特色及成果。

物理化学的崛起对传统的化学研究方法是一次冲击,显露出了传统的研究方法和思维方法上的局限性:

(1) 注重具体物质的研究,不注重在理想条件下对物质一般

规律性的研究；

(2) 偏重化学反应过程中物质的变化及其规律的认识，忽视了与之紧密相关的能量变化及规律的认识；

(3) 特别重视和推崇基于实验的经验归纳，不太重视和不善于运用演绎法，更忽视数学方法的广泛应用；

(4) 在合成化合物时，着重于难度和技巧，忽视对化合物功能的考察。

正是物理化学克服了以上的局限性，并不断地向纵深发展。物理化学是将物理学的理论、实验与化学结合、渗透而形成的。追溯学科发展的轨迹，可以使我們得到一些启迪。

(二)

半个世纪以来，自然科学发展十分迅速，各学科之间相互渗透与交叉，生长出了许多新的学科点。量子力学的创立，研究原子、分子和晶体结构的各种衍射和光谱等新方法的出现，都为物理化学的发展增添了新的理论基础和实验技术，尤其是在计算机帮助下，物理化学更得到迅猛发展。现阶段物理化学的内容有下列三个主要部分组成：

1. 化学热力学。它是以热力学为基础，通过严密的逻辑推理，建立一些热力学函数，研究化学反应的能量衡算以及化学反应的方向和限度。一个给定的反应能否进行？如果能够进行，它的方向和限度怎样？它的能量变化关系又是怎样？外界条件对该反应有什么影响？采用化学热力学方法研究化学反应热效应、化学平衡、相平衡等是极其有效的。例如，在研究臭氧层的 CCl_3F 分解时，可以通过化学热力学从能量上进行分析，在 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 O_2 存在条件下，比 CCl_3F 直接分解有利得多，从而在理论上指出了保护臭氧层的一种途径。

化学热力学在处理问题时采取宏观的方法，它既不考虑由初始状态(始态)到最终状态(终态)的微观动态过程，也不考虑到达

终态所需的时间因素。换句话说,它只能告诉人们反应的可能性,不能告诉人们反应如何发生,也不可能告诉反应进行的速率。

经典热力学适用于孤立体系,仅考虑平衡态,它研究平衡态的状态性质及两平衡态之间状态性质的变化,它属于平衡态热力学范畴。事实上,自然界一切宏观过程都是不可逆的,将热力学的概念和方法推广到非平衡的不可逆过程,借助求解复杂微分方程,便形成了非平衡态热力学,以普里高津(Prigogine I)为代表的布鲁塞尔学派,提出了“耗散结构”(dissipative structures)理论,对非平衡态热力学的发展作出了杰出贡献。

2. 化学动力学。它是研究化学反应的速率和机理问题。一个在热力学上可行的反应,以多大的反应速率进行?它的反应机理又是怎样?外界条件是如何影响反应速率的?增加目的产物抑制副产物可采取什么措施?这些都是化学动力学研究的主要内容。

随着生产与科学技术的发展,化学动力学基础理论研究的深化,新的研究领域的不断开拓,绿色化学工艺的实现,都为化学动力学提供了越来越广阔的前景。

传统的动力学是对“大体积”系统的速率过程的唯象宏观描述,通常称为唯象动力学。随着统计热力学和量子力学在化学上的应用,以及大型快速计算机的出现,更由于光谱、分子束、超高真空、激光等先进技术的应用,使得从分子水平上研究基元反应成为可能。描述化学反应分子间与分子内运动的微观反应动力学应运而生,使人们对化学反应的认识从宏观进入微观时代。

3. 物质结构。结构决定性质,性质体现结构,这是化学学科乃至自然科学的基本规律之一。在原子、分子的水平上,深入到电子层次系统地研究原子结构、分子结构、晶体结构以及结构和性能的关系是结构化学的主要内容。此外,根据量子力学的基本方程——薛定谔(Schrödinger)方程,计算分子内电子的运动规律,研究分子中有关化学键的问题,形成了量子化学,它与结构化学一起是

物质结构的两门分支学科。

根据现行的教学计划,物质结构已单独设课,本书对物质结构不作阐述。但是,前沿轨道理论、轨道对称守恒原理、过渡态的量子理论、基元反应速率的量子理论等成功地解释了许多化学反应及其机理,借助光谱数据等还可计算出物质的热力学和动力学的若干数据,可以加深对宏观性质的理解。因此,物质结构的一些基本理论仍应引起我们的重视。

学习物理化学的读者必须掌握物理化学的发展趋势是从宏观到微观、从静态到动态、从体相到表相、从定性到定量、从单一学科到边缘学科、从平衡态的研究到非平衡态的研究。这些明显趋势在物理化学各章内容中都有所体现。

物理化学注重理想条件下对物质一般规律性的认识,往往把具体物质抽象为理想气体、固体和液体加以研究。通过理想途径提出科学概念作基本假设,然后建立起物理模型,经适当的数学处理得到一个普遍规律,最后经实验检验并进行修正,再实践……,逐步地深化对物质及其变化规律的认识。例如,理想气体是从实际气体中抽象提出来的科学概念,假设理想气体的分子既没有体积,分子间又没有相互作用。在特定条件下,实际气体也遵循用于描述理想气体行为的基本方程 $pV = nRT$ 这一普遍规律。经实验检验,发现不少实际气体与其有偏差,这样必须对其基本假设作修正,即应考虑分子的体积因素(斥力因素)和引力因素,因而出现了范德华方程,它比理想气体状态方程更接近于实际气体的行为。通过对物质状态及其变化规律的探索,不断深化对状态方程的研究,后来又发展了维里(Virial)方程,它能更接近实际气体的行为。

学习物理化学一定要注意:基本概念的严格定义,重要公式的适用条件,主要结论的实际应用。

实验是学习物理化学的另一重要环节,实验能力是指运用实验(包括实验探究活动、实验方法论、实验事实和实验史实)解决化学实验问题的能力。从智力因素来看,实验能力要受到知识和技

能两个因素的制约。物理化学实验能加深对所学理论的理解,同时还从中掌握物理化学研究方法,是培养和锻炼分析问题和解决问题能力的重要方法。由此可见实验的重要性。

(三)

高科技(high technology)有特指的内涵,具有科学与技术融合的特点,主要有信息、新材料、空间、生命、新能源与可再生能源、海洋、有益于环境的科学技术和科学管理技术八个主要领域。高科技的分类不再以探索系统知识为标准,而以追求效用为标准。高科技的发展亦与物理化学的研究息息相关。

当前的科学前沿是物质结构、生命的本质、人类生存的环境、宇宙起源和人类智力的奥秘等方面,正是对这些问题的探索研究,人们不断获得尖端科学的知识,应用这些知识开发了高科技。化学是研究物质在原子、分子层次上变化的学科,化学家手中的 100 余种元素(至今报道为 118 种)和 2000 万种化学物种是人类社会和科学发展的物质宝库,上述八类高科技领域的诞生和发展无不与化学有关,高科技既与传统学科(数学、物理、化学、生物、地理、天文等)不同,又离不开传统学科,同时又促进传统学科的发展,并使物理化学更加生机勃勃,更富魅力。

1946 年第一台数字计算机的诞生,人类开始迈向信息时代,全球信息高速公路的建立、多媒体技术的发展和运用,进一步推动了信息技术的集成化、数字化、网络化、智能化,不仅使世界各国不同的语言、文字、图像、资料可以变成共同的 0 和 1 两个数字在网上进行交流、共享,而且还可以使人感受到身临其境的虚拟环境。20 世纪 80 年代以来,不少国家大力发展原创型经济的新战略,于是信息科学、信息技术和信息产业得到了快速发展,我们已迎来了信息时代。建立化学信息学和使化学反应具有智能化特点,是分子识别和分子调控概念的发展,也是物理化学亟待发展的领域。

人们展开了化学反应判据与化学信息的研究。化学热力学提

出了在一些特定条件下化学反应自发性判据,例如 ΔG 、 $\Delta S_{\text{孤立}}$ 等,但是对于过程自发性推动力的特征及过程的途径、速率等都不能给出确切的信息。当体系终态未能确定时,只能用于比较各种可能的终态到达时的自发性,而不能判定在给定时间内达到的顺序。热力学判据在动力学因素和外场效应的作用为主的情况下,往往显得无能为力。以结构化学为代表的另一类判据,涉及物质的组成、结构,具有明显的化学本质和比较具体的物理图像,但是目前仍表现为多个分立的经验或半经验规律,例如对称性匹配原则、空间匹配原则、电性匹配原则及能量匹配原则等。法国化学家 Jean-Marie Lehn 从生物学中借用了“识别”的概念(包含着信息的展示、传递、鉴别和响应等过程),成为他在构筑超分子体系时设计受体的主要思路。他明确地提出“分子识别”概念主要指分子间的化学反应或作用,首先是超分子体系形成时,底物与受体之间的耦合具有智能化和识别特性。对于实现分子识别和在此过程中所产生的构象调整及作用方式,起诱发和引导作用的化学信息来自相互作用的分子双方,而且这些信息全部包含在分子的化学结构中,所以,可以把分子识别过程看成是分子间化学信息的选择性和处理过程。在“分子识别”的概念范畴内,化学反应便从原来的随机模式变为智能模式。由此可见,化学信息学的研究模式将使物理化学的内涵和外延都提升到一个新的水平。

信息和生命是本世纪两大重要课题。生命是什么?人们总想给以严格的定义。正如现在人们认识到像热力学中的温度一样,单个粒子不能有温度的定义。生命离开了生物圈也很难说明。2000 年 6 月 26 日,人类有史以来第一个基因组草图宣布绘制成功,开始了人类认识生命、改造生命的第一步。肉眼看不见的基因,犹如一部“生命天书”,蕴涵着生命的秘密,国际人类基因组计划就是旨在利用碱基测序等手段,从分子水平破译这一秘密。我国完成了 3 号染色体上 3000 万个碱基的测序任务,作出了重要贡献。至于生命起源中的对称性破缺——生物分子手性均一性,更

是生命科学中的长期未解之谜。例如,自然界中的氨基酸有 L 和 D 两种对映体,而组成蛋白质的氨基酸几乎都是 L 型(少数低级病毒有 D 型)。尽管目前还未解决手性起源问题,但已发展起了利用化石中氨基酸 D/L 比值测定年代的科学。当生命有机体死亡后,维持生命体内仅含 L-氨基酸不平衡状态的酶也同时失去活性,L-氨基酸开始缓慢的外消旋作用,转化为 D-氨基酸,这一变化遵循一级反应的动力学规律:

$$\ln \left[\frac{(1 + D/L)}{(1 - D/L)} \right] = 2kt + c$$

式中 k 为速率常数, t 为化石年龄, c 为常数。1996 年曾报道了用测定 Asp、Ala 和 Len 的外消旋的比值 D/L 值,推断古代 DNA 在样品中的年代。研究 D 型向 L 型的二级相变,涉及到非平衡相变、自催化机制、碳自由基的活性及构型转变、断裂键的活化能等等,这些问题的研究都为物理化学的基础理论展示了广阔的前景。

此外,化学反应是自然界物质运动的一种重要形式,深入认识化学反应如何进行,从而实现调控化学反应。例如,分子是一个复杂的电磁体系,研究表明,外界磁场强度 H 与电化学平衡常数 K 之间有下列定量关系:

$$-\ln K = \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \left(\mu_i^0 - \frac{\mu_0 \chi_i}{2} H^2 \right)$$

利用外界磁场调控化学反应,开辟了控制化学反应的新途径,开拓了化学动力学的新领域。

传统的化学在给人类社会创造大量的物质财富的同时,给环境造成了污染和资源的浪费,不少人误将化学看成是污染的代名词。一些商品为了迎合人们回归大自然的心理,采用“不含任何化学物质”的广告语,化学面临可持续发展的挑战,传统化学向绿色化学转变迫在眉睫。绿色化学是设计研究没有或只有尽可能小的环境负面影响的、并在技术上和经济上可行的化学品和化学过程,