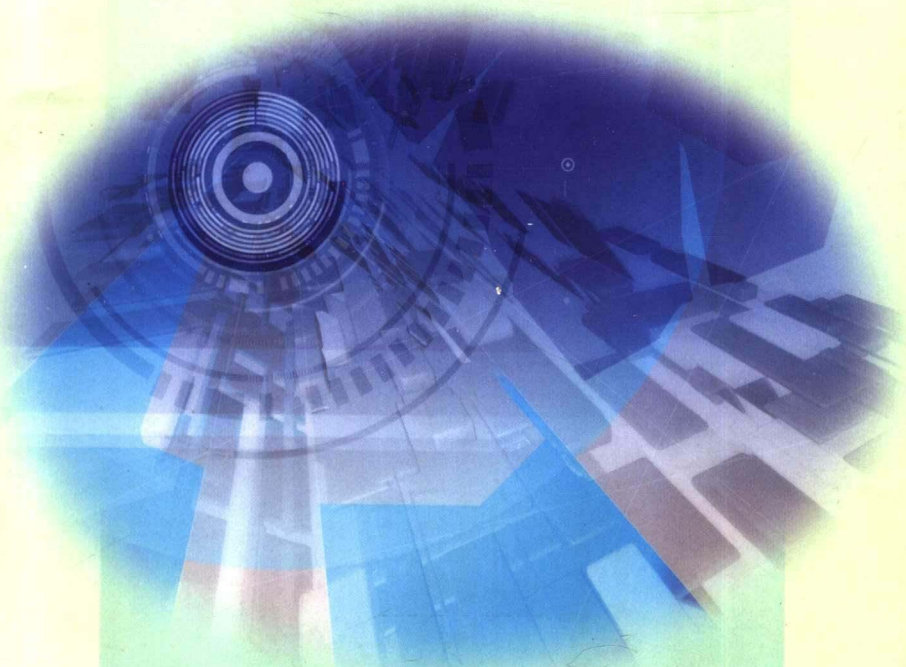


全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教学指导委员会审定

物理化学及胶体化学

叶非 主编



中国农业出版社

全国高等农业院校教材
全国高等农业院校教学指导委员会审定

物理化学及胶体化学

叶 非 主编

中 国 农 业 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学及胶体化学 / 叶非主编. —北京: 中国农业出版社, 2004.7

全国高等农业院校教材

ISBN 7-109-08952-5

I. 物... II. 叶... III. ①物理化学-高等学校-教材②胶体化学-高等学校-教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 070700 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100026)

出版人: 傅玉祥

责任编辑 曾丹霞

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

开本: 787mm×960mm 1/16 印张: 20.75

字数: 368 千字

定价: 27.40 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

前 言

本书是经全国高等农业院校教学指导委员会审定的全国高等农业院校“十五”规划教材，适用于生命科学、食品科学、资源与环境、土壤化学等专业，也可供林业、医学、轻工业、师范等院校使用。

全书分为化学热力学、化学动力学、电化学、表面化学和胶体化学五篇，共12章。本教材既注重基本理论，又反映化学学科现代发展水平，展现农业科学、生命科学的发展与物理化学的联系。本书在编写过程中力求体现传授知识、培养能力及提高素质的统一。首先，在教材框架的构建、教学内容的组织方面，力求在满足农业院校教学要求的基础上，充分考虑当前物理化学学科发展的新动向，以及一些基础理论在相关授课专业中的应用进展，加强了化学动力学、表面化学、胶体化学部分的内容。其次，在系统阐述物理化学基本概念、基本理论时，力求体现科学性、严谨性，及时根据IUPAC的建议及GB，ISO中的规定进行更新。第三，尽量选编最基本的原理理论及必要的公式推导及证明，使教材精炼紧凑。此外，在编写过程中注意思想方法和逻辑推理的渗透，培养学生科学的思维方式。全书计量单位采用SI单位制。

本书在各篇的引言部分介绍了该篇的主要内容，篇内各章之间的内在联系；章节前列出了学习的基本要求；例题和习题的选择，一方面力求新，另一方面注重启发性，同时注重综合性习题的选编，以提高学生分析问题、解决问题的能力；此外，每章的习题给出了部分答案，方便学生的自学。鉴于本书公式的数学推导较多，我们在书后附录中添加了相关的数学知识，以助于学生的学习和知识的理解。

本书是由东北农业大学、黑龙江八一农垦大学、安徽农业大学、湖南农业大学和甘肃农业大学的十一位教师共同编写，东北农业大学叶非担任主编。参加编写的有东北农业大学叶非、李颖娇、杨海燕、刘玉琛（绪论、第一篇、网络导航、附录）；湖南农业大学王辉宪、姜晖霞（第二篇）；安徽农业大学张鑫、田超（第三篇）；甘肃农业大学赵军（第四篇）；黑龙江八一农垦大学阮长青、张平（第五篇）；本书中例题和习题的演算得到东北农业大学张豪、刘春红、冯时的帮助。教材的初稿经主编、副主编审阅、修改，中国农业大学杜风沛博士仔细审校全稿，最后由叶非教授定稿。

在本次编写过程中，我们尽了自己的最大努力，但限于水平，书中一定还会有错误或不当之处。我们恳切希望使用本书的同行和读者批评、指正。

编 者

2004年4月

目 录

前言

绪论 1

第一篇 化学热力学

第一章 热力学第一定律 8

1.1 热力学第一定律 8

1.2 功与过程 12

1.3 热与过程 15

1.4 理想气体的热力学 17

1.5 化学反应热 19

| 习题 | 26

第二章 热力学第二定律 28

2.1 自发过程与热力学第二定律 28

2.2 熵增加原理和化学反应方向 29

2.3 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能 39

2.4 吉布斯自由能与温度、压力的关系 41

2.5 ΔG 的计算 43

2.6 偏摩尔量 45

2.7 化学势 47

2.8 气体的化学势 49

2.9 溶液中各组分的化学势 51

2.10 稀溶液的依数性 56

| 习题 | 60

第三章 相平衡	64
3.1 相律	64
3.2 单组分体系	67
3.3 二组分双液体系	70
习题 	75
第四章 化学平衡	77
4.1 化学反应的方向和限度	77
4.2 化学反应等温式与化学平衡常数	79
4.3 平衡常数的测定与计算	84
4.4 影响化学平衡的因素	86
习题 	88

~~~~~  
**第二篇 化学动力学**  
 ~~~~~

第五章 化学动力学基础	93
5.1 基本概念	93
5.2 具有简单级数反应的速率方程	97
5.3 温度对反应速率的影响	105
5.4 几种典型的复杂反应	109
5.5 化学反应速率理论	115
5.6 光化学反应的基本规律	124
习题 	128
第六章 催化反应动力学	133
6.1 催化剂和催化作用	133
6.2 均相催化与多相催化	135
6.3 酶催化反应动力学	140
习题 	144

第三篇 电 化 学

第七章 电解质溶液	147
7.1 离子的电迁移	147
7.2 溶液的电导	150
7.3 电导测定及其应用	154
7.4 电解质溶液的活度	157
7.5 强电解质溶液理论	160
习题 	163
第八章 可逆电池与不可逆电池	166
I. 可逆电池	166
8.1 可逆电池	166
8.2 电极反应的电势	175
8.3 可逆电池热力学	180
8.4 电池电动势测定的应用	184
8.5 浓差电池	192
8.6 生物电化学	193
II. 不可逆电池	196
8.7 分解电压与极化现象	197
8.8 金属腐蚀与防护	201
8.9 化学电源	203
习题 	205

第四篇 表面化学

第九章 表面现象	211
9.1 表面吉布斯自由能和表面张力	211
9.2 弯曲液面下的附加压力和蒸气压	214

9.3 溶液的表面吸附	218
9.4 表面活性物质	221
9.5 液—固界面的润湿作用	223
9.6 固体表面对气体的吸附	224
9.7 固体在溶液中的吸附	230
习题 	233
第十章 膜化学	236
10.1 单分子层膜状态	236
10.2 表面膜中的化学反应	239
10.3 LB膜与自组装膜	240
10.4 双分子层膜	241
10.5 探针与膜	242
习题 	244
~~~~~	
<b>第五篇 胶体化学</b>	
~~~~~	
第十一章 溶胶	247
11.1 分散体系	247
11.2 溶胶的制备与净化	248
11.3 溶胶的光学性质	250
11.4 溶胶的动力学性质	251
11.5 溶胶的电学性质	253
11.6 溶胶的流变性质	258
11.7 溶胶的稳定性与聚沉	260
11.8 乳状液与泡沫	262
习题 	270
第十二章 高分子化合物溶液与凝胶	272
12.1 高分子化合物的相对分子质量	272
12.2 溶液中的高分子化合物	275
12.3 高分子溶液的性质	276

12.4 高分子电解质溶液	285
12.5 高分子对胶体稳定性的影响	288
12.6 天然高分子	291
12.7 凝胶	297
习题 	303
网络导航	305
附录	308
主要参考文献	318

绪 论

任何化学反应总是与各种物理变化相联系,例如温度、体积、浓度、颜色的改变,以及相变化、光效应、电效应等。因此,物理现象和化学现象总是紧密地联系着的。所以,物理化学就是从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手,从而找出化学运动中最具有普遍性的基本规律的一门学科。

1. 物理化学的主要任务 物理化学又称为理论化学。研究物理化学的目的,是为了解决生产实际和科学实验向化学提出的理论问题,从而使化学能更好地为生产实际服务。物理化学主要有以下三个方面的任务:

(1) 化学反应的方向和限度问题。在一定条件下,研究一个化学反应能否发生;向什么方向进行;进行到什么程度为止;反应进行时的能量变化究竟是多少;外界条件的改变对反应的方向和限度(即平衡的位置)有什么影响等。这些问题属于物理化学中化学热力学范畴。

(2) 化学反应的速率和机理问题。研究化学反应的速率有多快;反应究竟是如何进行的;外界条件(如浓度、温度、催化剂等)对反应速率有何影响;如何能控制反应进行的速率等。这些问题属于物理化学中化学动力学范畴。

(3) 物质的性质与其结构之间的关系问题。从微观的角度研究物质结构与性质及其变化的规律。这些问题属于物理化学中物质结构的范畴。

物理化学的研究成果,指导了现代化学工业以及其他许多重要化学工业生产过程的建立,是实现新的工艺过程和改进旧的工艺过程的定量基础。化学中的其他学科(如无机化学、分析化学、有机化学等)各有自己特殊的研究对象,物理化学则着重研究更具有普遍性的、更本质的化学运动的内在规律性。物理化学所研究的基本问题是其他化学学科最关心的问题,因此,物理化学与无机化学、分析化学、有机化学等学科的关系是十分密切的。

2. 物理化学发展简史 物理化学的发展大致可分为三个阶段:

(1) 从1887年德文《物理化学杂志》创刊到20世纪20年代,以化学热力学理论的成熟和宏观化学反应速率理论的建立为特征,这一时期主要借助于物理学中的力学、热学及气体分子运动论来解决化学平衡和化学反应速率问题。

(2) 20世纪20年代至60年代,随着物理学中原子结构理论的创立、X射线的发现以及量子力学的创立,尤其是1927年海特勒(Heitler)和伦敦(London)用

量子力学处理氢分子问题,开创了物理化学进入物质微观结构及化学反应的基元反应速率理论的探索阶段,如提出化学键理论、化合物的微观结构、电解质与非电解质溶液的微观结构模型、燃烧爆炸的链反应机理及一些催化反应机理、电极极化过程的氢超电势理论等。

(3) 从 20 世纪 60 年代至今,随着计算机、波谱仪器、扫描隧道显微镜、原子力显微镜、电子技术、激光技术等不断更新和发展,极大地促进了物理化学向纵深发展,研究工作由分子的稳态、基态向瞬态、激发态发展,由单一分子结构向分子间的相互作用细节发展,由体相向界面相发展,由化学体系扩展到生物化学体系及远离平衡态的耗散结构等。研究工作进入到分子水平。使物理化学学科迈上了一个新台阶。

中国物理化学的发展历史,以 1949 年中华人民共和国成立为界,大致可以分为两个阶段。在 30~40 年代,尽管当时物质条件薄弱,但老一辈物理化学家不仅在化学热力学、电化学、胶体和表面化学、分子光谱学、X 射线结晶学、量子化学等方面做出了相当的成绩,而且培养了许多物理化学方面的人才。

1949 年以后,经过几十年的努力,在各个高等学校设置物理化学教研室进行人才培养的同时,还在中国科学院各有关研究所和各重点高等学校建立了物理化学研究室,在结构化学、量子化学、催化、电化学、分子反应动力学等方面取得了可喜的成绩。

物理化学的形成得力于数学、物理学的基本理论和技术,或者说物理化学是数学、物理学与化学的交叉所产生的学科,同时,物理化学的发展必然推动物理学和数学的发展,丰富了它们的内涵,使物理学中的相关理论内容更丰富,应用更广泛。

3. 物理化学在农业科学和生命科学中的应用 物理化学是一门基础学科,具有基础性、理论性、先导性和综合性的特点,在生物化学、土壤化学、食品化学、环境化学、农药学、动物医学等许多领域中起着重要的作用。

植物营养、土壤化学中用到的水势是从化学势的概念发展而来的。非平衡态热力学的建立为说明生物进化和生命体的变化提供了理论基础。酶催化动力学、土壤体系的吸附—解吸动力学、农药降解动力学、食品保鲜、污染物在环境中的运动迁移等研究更是直接采用了物理化学的理论和方法。

生命现象是自然界物质长期演变、进化的结果,生命过程有其独特的规律,但它的基础仍然离不开物理及化学变化。例如,生物体内物质与能量的吸收和代谢遵守热力学基本原理;肌肉活动、心脏压缩、肾脏做渗透功,其能量转换都符合能量守恒定律;化学动力学原理应用于生物体系可阐明酶催化作用的机理;电化学原理有助于了解生物呼吸链的电子转移过程及生物膜电势;表面与胶体化

学知识可用于研究生物膜的性质和结构,以及生物体内物质、能量和信息的传递。

物理化学的实验方法对于生命科学的发展也是十分重要的。目前对生命现象的研究已推进到分子水平,从细胞中分离、提纯生物大分子,测定它们的摩尔质量和结构都要应用一系列物理化学实验方法,如选择吸附、排阻层析、电泳、渗透压、光散射等。旋光色散、荧光、核磁共振、X射线衍射等也常用于确定蛋白质分子的三级与四级结构。因此,对一个生物工作者来说,在他的工作中可能要付出许多时间与大量的辛勤劳动来从事上述分离、提纯与鉴定的工作。物理化学的学习将为今后生命科学的研究奠定必要的理论和实验基础。

4. 物理化学课程的学习方法 物理化学是化学学科的理论基础,是研究化学体系行为最一般的宏观和微观规律及理论,是一门理论性很强的基础课程。通过学习物理化学课程,培养理论思维的能力,用物理化学的观点和方法来看待化学中一切问题。即用热力学观点分析可能性,用动力学观点分析结果,用分子和原子内部结构的观点分析原因。

针对物理化学课程的特点,对如何学好物理化学这门课程,提出以下几点供参考:

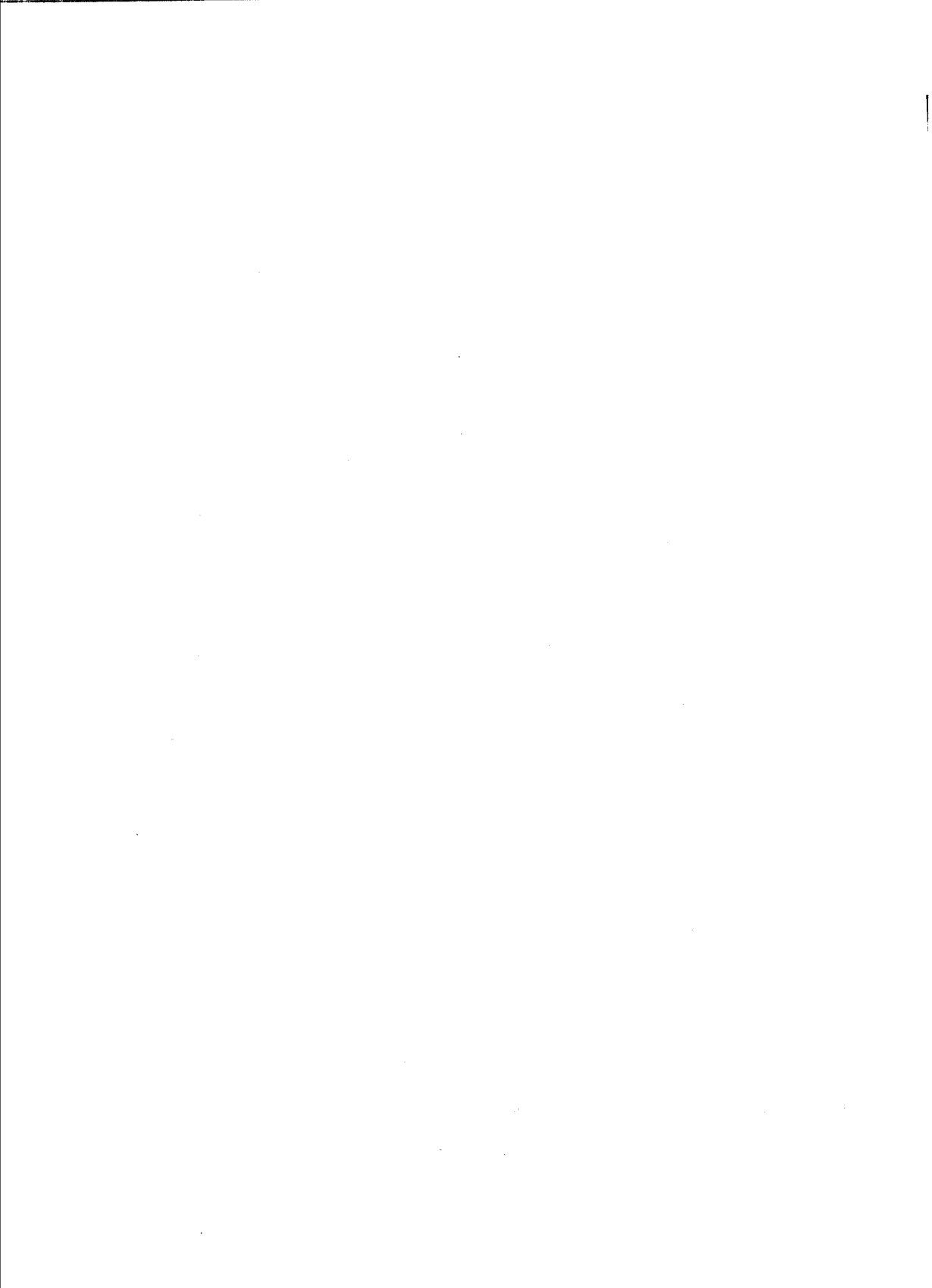
(1) 抓住物理化学课程中每一章的重点。明确了解每一章的主要内容是什么,要解决什么问题,采用什么方法解决,根据什么实验、定律或理论,得出什么结果,公式的使用条件是什么。用最简短的文字,列出每章的纲目和重要内容,抓住每章的主要骨架或轮廓。然后再复习具体解决问题的方法、公式的推导等,使每章主次明确,条理清楚。

(2) 必须注意物理化学课程中公式的应用。物理化学课程中所遇到的公式较多,要注意数学推导过程只是获得结果的必要手段,而不是目的。因此,不要只注意繁杂的推证过程,而忽视了结论的使用条件以及其物理意义。另外,在讨论定律和理论时也应该特别注意它们的使用条件。

除了重要的公式外,对一般公式及其推导过程,只要求理解而一般不要求强记。

(3) 重视多做习题。学习物理化学的目的在于要运用它,而做习题是将所学的物理化学内容联系实际的第一步。要注意在复习好的基础上再做习题,通过解题可以检查对课程内容的理解程度并加深对课程内容的理解。

(4) 课前自学,听课要记笔记,课后复习。通过自学可以了解将要学习的内容和要解决的问题;记笔记可以使注意力更加集中,锻炼手脑并用的能力,使思维处于活跃状态;课后复习能够巩固对所学内容的理解。



第一篇

化学热力学

热力学是研究宏观体系在能量相互转换过程中所遵循的规律的学科。用热力学的基本原理来研究化学现象以及和化学有关的物理现象的科学就称为化学热力学。

化学热力学可以解决化学反应中能量如何转换,在指定条件下化学反应能朝着什么方向进行以及反应进行的限度问题。其主要内容是利用热力学第一定律来计算化学反应中的热效应;利用热力学第二定律来解决化学和物理变化的方向和限度,以及相平衡和化学平衡的问题;用热力学第三定律阐明绝对熵的数值并在化学平衡的问题中有所应用。

热力学研究的对象是由大量质点(原子、分子、离子等)所构成的宏观物质体系,所得结论是大量质点集体的平均行为,具有统计意义。对热力学来说,只需知道体系的起始状态和最终状态以及过程进行的外界条件,就可进行相应的计算,它不依赖于物质结构的知识,也无需知道过程进行的机理。此外,热力学只能告诉我们在某种条件下,变化能否自动发生,发生到什么程度,但不能告诉我们变化所需的时间,即它不涉及过程进行的速度问题。

以热力学第一定律、第二定律为理论基础,可定义或导出体系的热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、吉布斯自由能(G)、亥姆霍兹自由能(F)等一些体系的状态函数。应用演绎法,经过逻辑推理,导出的一系列的热力学公式及结论可作为热力学基础,应用于物质体系的 p, V, T 变化,相变化,化学变化等过程,从而解决这些变化过程的能量效应和变化过程的方向与限度等问题。

与纯物质体系或组成恒定的多组分体系不同,多组分组成可变的体系中体系广度性质的改变不但与 T, p 有关,还与各组分物质的量的变化有关。偏摩尔量、化学势是多组分组成可变体系中重要的物理量。溶液是一个多组分均相体系,化学势是解决溶液问题的一个重要工具。

开发并利用属于多相体系的天然资源,通常需要用适当的方法,如溶解、蒸馏、结晶、萃取、凝结等从天然资源中分离出所需要的成分,在这些过程中的理论基础是相平衡原理。目前,相平衡与相图的研究在新材料开发领域发挥着重要的作用。相平衡是化学热力学的主要研究对象之一。第三章以相律为指导,以组分数为线索来研究不同类型的相图。

大多数化学反应都可以同时向正、反两个方向进行,进行到一定程度之后达

到化学平衡状态。此时,反应体系中各种物质的数量均不随时间而改变,应用化学热力学的基本原理讨论化学反应的方向与限度,了解温度、压力等外界条件的变化对反应平衡的影响是第四章所主要讨论的。

20世纪以来,化学热力学已发展得十分成熟并在化工生产中得到了广泛应用。进入20世纪60年代,计算机技术的发展为热力学数据库的建立以及复杂热力学计算提供了极为有利的工具,并为热力学更为广泛的应用创造了条件。20世纪中叶开始,热力学已从平衡态向非平衡态迅速发展,非平衡态热力学理论也已逐步形成。