中国石油大学(北京)
现代远程教育系列教材

物理化学

Physical Chemistry

黄海燕　编

中国石油大学出版社
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM PRESS

Physical Chemistry

物理化学

黄海燕 编

中国石油大学出版社
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM PRESS

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/黄海燕编.—东营:中国石油大学出版社,2014.12

ISBN 978-7-5636-4578-7

Ⅰ.①物… Ⅱ.①黄… 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 311102 号

书　　名:物理化学

作　　者:黄海燕

责任编辑:高　颖(电话 0532—86983568)

封面设计:青岛友一广告传媒有限公司

出 版 者:中国石油大学出版社(山东 东营　邮编 257061)

网　　址:http://www.uppbook.com.cn

电子信箱:shiyoujiaoyu@126.com

印 刷 者:青岛双星华信印刷有限公司

发 行 者:中国石油大学出版社(电话 0532—86981532,86983437)

开　　本:180 mm×235 mm　印张:14.5　字数:295 千字

版　　次:2015 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

定　　价:29.00 元

中国石油大学(北京)现代远程教育系列教材

编审委员会

主　任：张云祥

委　员：谢咏才　张自强　杨淑亚

刘　涛　杨　磊　秦　瑾

夏金玉　刘万忠　李　锋

出版说明

当代，以国际互联网普及应用为标志的信息化浪潮席卷全球，技术革命正越来越深刻地改变着人类的生产、生活和思维方式。尤其从20世纪下半叶起，以多媒体、计算机和互联网为主要标志的电子信息通讯技术引发了一场教育和学习方式的深刻变革。

现代远程教育就是利用计算机、计算机网络和多媒体等现代信息技术传授和学习知识的一种全新教育模式。自1999年始，我国现代远程高等教育遵循以成人从业人员为主要教育对象，以应用型、复合型人才为主要培养目标，在促进教育信息化、大众化，以及构建终身教育体系等方面积累了丰富的经验，取得了可喜的成效。目前，现代远程高等教育已经成为我国高等教育体系的重要组成部分，成为非传统高等教育的主力和骨干。在这种全新的教育教学模式下，教师通过以网络为主的沟通途径（渠道）实施导学、助学、促学和评价，而学生通过线上、线下的自主学习和协作学习，不断提高自身的知识和能力水平。

为使现代远程教育更好地适应成人学习的特点和需求，中国石油大学（北京）远程教育学院组织出版了这套《中国石油大学（北京）现代远程教育系列教材》。这些纸质教材既是网络课程的一个重要组成部分，与网络课程相辅相成，又可作为成人学习的主要读物独立使用。

这套教材的主编，多是本学科领域的学术带头人和教学名师，且具有丰富的远程教育经验。在编写过程中，编者们力求做到知识结构严谨、层次清晰、重点突出、难点分散、文字通俗、分量适中，以体现教材的指导和辅导作用，引导学生在学习的过程中做到学、思、习、行统一，充分发挥教材的置疑、解惑和

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

激励功能。在大家的共同努力下，这套系列教材较好地体现了我们的初衷：一是教育理念的先进性，遵循现代教育理念，使其符合学习规律和教改精神，体现以人为本、以学为本；二是内容的先进性，体现在科学性与教学性结合，理论性与实践性结合，前沿性与实用性结合，创新性与继承性结合；三是形式的先进性，体现在版式和结构的设计新颖、活泼。

我们期待着本丛书能够得到同行专家及使用者的批评和帮助。

编审委员会

2009 年 5 月

Preface 前　言

物理化学是化学专业的重要基础学科之一，物理化学课程是许多相关专业的必修基础课。本书是根据现代远程教育网络教学的特点编写而成的，可作为化学类、化工类、环境类及材料类等相关专业本、专科生的教学用书。本书的主要内容包括化学热力学基础、化学平衡、相平衡、化学动力学基础、电化学、界面现象与分散体系等。

物理化学的内容博大精深，抽象而不易理解。作为现代远程教育学生的自学用书，本书侧重介绍基本知识、基本理论、基本观点，利用直观的插图和相关的例子来分析解释物理化学原理。通过本书的学习，学生可以掌握物理化学的基本概念和公式定理，了解用物理化学解决实际问题的方法，把握物理化学的主要线条，形成物理化学的基本知识框架，为后续课程的学习打下良好的基础。

本书在参考国内外相关教材和书籍的同时，考虑到现代远程教学的特点，每章均设有引导学生自学的学习目标、知识结构图、重点及难点提示、要点回顾，以帮助学生快速把握所学内容，方便学生自学。

在本书的编写过程中，中国石油大学(北京)理学院物理化学教学团队给予了很多帮助，中国石油大学(北京)远程教育学院对本书的出版工作给予了支持和鼓励，在此一并表示感谢。

由于作者水平和学识有限，书中难免存在错误和不足之处，恳请广大读者批评指正。

作　者

2014 年 10 月

Contents 目　录

绪　论 …… 1

第 1 章　化学热力学 …… 2

1.1　热力学基本概念 …… 3
1.2　热力学第一定律 …… 6
1.3　恒容热、恒压热、焓及热容 …… 9
1.4　可逆过程 …… 11
1.5　热力学第二定律 …… 13
1.6　熵及熵增原理、亥姆霍兹函数及吉布斯函数 …… 14
1.7　热力学基本方程及应用 …… 17
1.8　pVT 变化过程中热力学函数变化的计算 …… 22
1.9　相变化过程中热力学函数变化的计算 …… 28
1.10　化学变化过程中热力学函数变化的计算 …… 33

第 2 章　多组分系统热力学 …… 44

2.1　概　述 …… 44
2.2　偏摩尔量 …… 46
2.3　化学势及多组分系统热力学公式 …… 48
2.4　气体化学势与逸度 …… 49
2.5　拉乌尔定律和亨利定律 …… 51
2.6　理想液态混合物和理想稀溶液 …… 52
2.7　化学势与活度 …… 54
2.8　稀溶液的依数性 …… 57

第 3 章　化学平衡 …… 63

3.1　化学反应的方向和限度 …… 64
3.2　标准平衡常数 …… 66

3.3 温度对化学平衡常数的影响 …… 69
3.4 各种因素对化学平衡移动的影响 …… 71

第4章 相平衡 …… 78

4.1 相 律 …… 79
4.2 单组分系统 …… 82
4.3 两组分系统气液平衡相图 …… 85
4.4 两组分凝聚态系统相图 …… 100

第5章 电解质溶液和电化学 …… 107

5.1 电化学中的基本概念和法拉第定律 …… 108
5.2 离子的迁移数 …… 112
5.3 电解质溶液的电导 …… 113
5.4 电解质溶液的活度和活度因子 …… 117
5.5 可逆原电池及其电动势 …… 120
5.6 电池电动势 …… 127
5.7 电极电势及常用电极 …… 128
5.8 电池电动势的计算 …… 132
5.9 电池电动势测定的应用及电池设计 …… 135
5.10 极化作用 …… 139

第6章 化学动力学基础 …… 147

6.1 化学动力学的基本概念 …… 148
6.2 简单级数反应速率方程及特点 …… 152
6.3 速率方程的确定 …… 161
6.4 反应速率与温度的关系，活化能 …… 165
6.5 对行反应 …… 167
6.6 连串反应 …… 168
6.7 平行反应 …… 169
6.8 反应机理与反应速率的近似处理方法 …… 170
6.9 光化学反应 …… 174
6.10 催化作用 …… 176

第7章 界面现象与分散体系 …… 182

7.1 表面张力 …… 183

7.2 界面现象 …… 184
7.3 分散体系 …… 194
7.4 溶胶的性质 …… 195
7.5 粗分散体系 …… 200

附 录 …… 206

参考文献 …… 219

绪 论

物理化学也称为理论化学，它是从观察物理量入手，通过系统宏观物理量的变化来研究化学基本理论，主要是平衡规律、速率规律以及相关联的物质结构及性质，同时这些基本理论也适用于各个化学分支。当化学渗透到各个学科领域时，物理化学的理论及研究方法也与各领域学科的发展息息相关，密不可分，因而学好物理化学将会给你一把开启各学科大门的万能钥匙。

物理化学的主要内容包括化学热力学、化学动力学、统计热力学、结构化学与量子化学。其中，化学热力学研究的是宏观体系物质变化引起的能量转化及变化的方向和限度。化学动力学研究的是宏观体系化学变化中物理量与时间的关系，也就是化学反应的速率问题，研究各种因素（浓度、温度、催化剂、溶剂、光、电等）对化学反应速率的影响规律及反应机理（反应的具体步骤、元反应）。统计热力学是利用分子统计，从组成体系的大量粒子（原子、分子和离子）的微观性质出发，研究大量微观粒子的平均行为，从而通过组成体系的大量粒子的微观性质来求算体系的宏观性质，用以解决体系的平衡规律或变化规律。结构化学与量子化学是通过化学反应中分子、原子的结构变化，以及微观运动规律等研究化学变化。化学热力学与化学动力学是经典物理化学的核心，本书主要以它们为中心内容，讨论各平衡体系的特点，强调对热力学方法的理解及应用，介绍化学反应速率及反应动力学的相关基础知识，但对于统计热力学及物质结构理论基本不作介绍。

书中的每个概念都要从多角度去理解，在学习过程中要将物理化学的内容进行有效整理，用基本内容搭建框架，形成知识体系，这有利于抓住基本，掌握重点。物理化学是一门逻辑性极强的学科，在学习过程中必须勤于思考，理解物理化学内容之间的联系，在脑海中形成概念和规律的网络图，将知识变为自己的，才能进一步灵活运用。学习物理化学的目的不仅在于掌握几个概念和规律，更重要的是了解和掌握物理化学分析和解决问题的方法，将所学的知识应用于处理实际问题。

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

第1章 化学热力学

【预期目标】

1. 准确理解系统、环境、状态函数、热力学平衡态、可逆过程、自发过程等基本概念。

2. 准确理解热、功等非状态函数。

3. 准确理解热力学能、焓、熵、亥姆霍兹函数及吉布斯函数等状态函数。

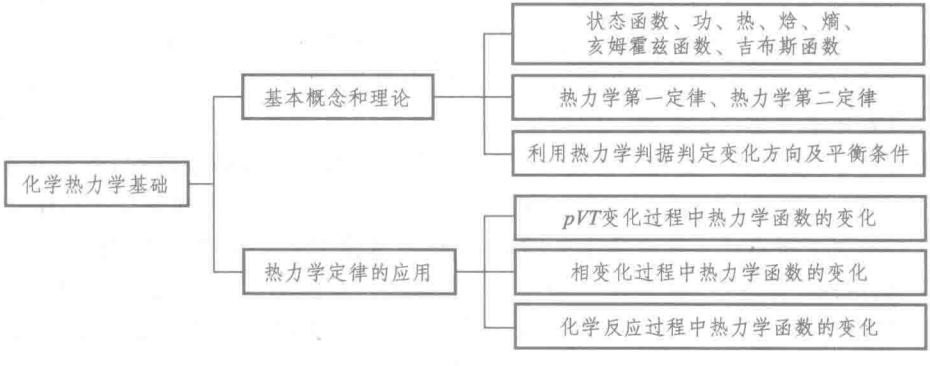
4. 掌握热力学第一定律和热力学第二定律的意义及其数学表达。

5. 学习利用熵判据、亥姆霍兹函数判据及吉布斯函数判据判别变化方向和平衡条件。

6. 掌握不同过程(pVT 变化、相变化、化学反应)中各状态函数变化的计算。

7. 了解热力学基本方程。

【知识结构框图】



【本章重点】

1. 热力学第一定律和热力学第二定律的意义。

2. 不同过程(pVT 变化、相变化、化学反应)中各状态函数变化的计算。

【本章难点】

不同过程(pVT 变化、相变化、化学反应)中各状态函数变化的计算。

热力学是研究各种形式的能量之间相互转化规律的科学,它的基础主要是热力学第一定律和热力学第二定律。热力学第一定律是关于能量守恒的规律,利用它可以解决各种变化过程中的能量转化与衡算问题。热力学第二定律是关于热、功等能量形式转化的方向和限度规律,利用它可以解决相变化、化学变化的方向与限度问题。

热力学的研究对象是含有大量粒子体系的宏观系统，其规律是人们生活实践、生产实践和科学实验的经验总结。经典热力学只考虑平衡问题，只研究始态和末态之间的差异，而不考虑由始态达到末态的具体过程，也不对始态及末态的差异进行微观的说明。热力学的优势在于它有极牢固的实验基础，具有高度的普遍性和可靠性，能为具体实验指明方向，而且能告诉我们在某种条件下变化能否发生，进行到什么程度，但不能告诉我们变化所需要的时间、变化发生的根本原因及变化的历程。

1.1 热力学基本概念

1.1.1 系统和环境

热力学所研究的对象称为系统，与系统相联系的物质和空间就是环境。

系统与环境之间的联系包括两者之间的物质交换与能量交换。依据联系的不同，可将系统分为三种，见表 1-1。

表 1-1 系统的分类

系 统	与环境之间的联系		说 明
	物质交换	能量交换	
封闭系统	无	有	研究重点(除非指明，否则研究的均为封闭体系)
隔离系统(孤立系统)	无	无	环境对隔离系统中发生的变化无影响
敞开系统(开放系统)	有	有	基本上不讨论

1.1.2 状态、状态函数和热力学平衡态

热力学用系统的所有性质来描述它所处的状态。

系统的状态确定后，系统的所有性质均有各自的确定值，各种性质都是状态的函数，因此各种性质也称为状态函数。

状态函数的特征(即状态函数的判断依据)：

(1) 状态函数的值取决于状态。状态改变，状态函数的增量只取决于始末状态，与变化的经历无关。

(2) 状态函数的微变可以用全微分形式表达。全微分的积分与积分途径无关。

若 $X=f(x,y)$，则其全微分为：

$$\mathrm{d}X=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x+\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$$

以一定量的气体，其 $p=f(V,T)$ 为例：

$$\mathrm{d}p=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

(3) 状态函数在循环过程中的增量为零。

状态函数法:利用"状态函数变化只取决于始末态而与途径无关"的方法进行热力学计算。

状态函数分为广度量和强度量。广度量是指性质与物质的数量成正比的量,有加和性(如 n,m,V,U,H 等);强度量是指性质与物质的数量无关的量,无加和性(如 p,T 等)。

$\frac{\text{一种广度性质}}{\text{另一种广度性质}}=$强度性质,如 $V_m=\frac{V}{n},\rho=\frac{m}{V}$ 等。

热力学平衡态:若系统处于某一状态,且在此状态下系统不受环境影响,状态不随时间变化,则称该状态为平衡态。物理化学中,如非特别指明,状态均指平衡态。宏观上判断体系是否处在平衡态可以看以下几点是否成立。

(1) 热平衡:系统内部处于热平衡,温度均匀相等,即 $T=T_{amb}=\text{const}$(系统温度用 T 表示,环境温度用 T_{amb} 或 $T_{外}$ 表示)。

(2) 力平衡:系统内部处于力平衡,压力均匀相等,即 $p=p_{amb}=\text{const}$(系统压力用 p 表示,环境压力用 p_{amb} 或 $p_{外}$ 表示)。

(3) 相平衡:宏观上没有任何一种物质从一相转移到另一相,相数及各相物质量、组成不随时间变化。

(4) 化学平衡:宏观上系统内的化学反应已经停止,物质种数、各物质量及组成不变。

1.1.3 物质的聚集态及状态方程

1) 物质的聚集状态

在一定温度和压力下物质总是以一定的聚集状态(气态、液态或固态)存在,各种状态都有其各自的特性。气态、液态又称为流体,液态、固态又称为凝聚态。无论哪一种聚集态,都有许多宏观性质,如压力 p、体积 V、温度 T、密度 ρ、内能 U 等。当然,各种宏观物理量之间是有一定联系的。

对于一定量的纯物质,p,V,T 中任意两个量确定后,第三个即随之确定,这说明物质处于一定状态。联系 n,p,V,T 之间关系的方程称为状态方程式,即 $f(n,p,V,T)=0$。在此,首先考虑气体的 p,V,T 性质,也就是研究气体的状态方程,这主要是由气体的特性决定的。气体的密度小,分子间距离大,因此分子之间的作用力不明显,使得各体系的分子特性不易表现出来,导致气体有较多的共性,研究较简单,容易用分子模型进行研究。同时,与凝聚态相比(固态、液态的可压缩性小),外界条件(p,V,T)的变化对气体的影响较大。

2) 理想气体状态方程

理想气体是分子间作用力较小(可以忽略),气体分子本身占有的体积与其所占空间相比可看作质点的气体。理想气体 n,p,V,T 之间的关系符合状态方程:

$$pV/(nT)=\text{const}=R$$

式中，R 为摩尔气体常数，通过实验测定其值为 8.314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

注意：理想气体状态方程是由低压气体的规律总结得到的。对于实际气体，运用此状态方程会存在偏差，但在低压下偏差不大，在准确度范围内可以应用。

混合物中组分 B 的摩尔分数等于 B 的物质的量与混合物的总物质的量之比，其量纲为一。物质 B 的摩尔分数 x 或 y 定义为：

$$x_B(\text{或 } y_B) = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$$

其中，气体混合物的摩尔分数用 y 表示，液体混合物的摩尔分数用 x 表示。混合气体无论是理想的还是非理想的，其中某一组分的分压力 p_B 等于它的摩尔分数 y_B 与总压力 p 的乘积，即 $p_B = y_B p$。由于 $\sum y_B = 1$，因此 $\sum p_B = p$。理想气体混合物的 n（所有组分物质的量之和），p，V，T 之间的关系符合状态方程：

$$pV = nRT = (\sum_B n_B)RT$$

理想气体混合物中某一组分的分压等于该组分单独存在于混合气体的温度 T、总体积 V 的条件下所具有的压力，即

$$p_B = n_B RT/V$$

3）真实气体状态方程

真实气体的状态方程是在理想气体状态方程的基础上修正得到的。下面简单介绍范德华方程和压缩因子修正式，而纯经验的真实气体状态方程与所研究体系紧密相关，在此不具体介绍。

正是针对引力作用和体积效应，对范德华方程提出了压力修正项及体积修正项，得出了适用于中低压力下的真实气体状态方程。

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

式中，a 为与分子间作用力有关的参数，范德华认为 a 与气体性质有关，与温度无关，单位为 $Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$；$b$ 为与分子体积有关的参数，与气体性质有关，单位为 $m^3 \cdot mol^{-1}$。

当压力趋于零，体积 V 趋于无限大时，范德华方程可以还原为理想气体状态方程。

利用理想气体状态方程的简单形式，引进压缩因子 Z 作为对理想气体状态方程的修正量，得到修正式：

$$pV = ZnRT, \quad pV_m = ZRT$$

压缩因子 Z 的定义为：

$$Z = pV/(nRT) = pV_m/(RT) = V_{m\text{真实气体}}/V_{m\text{理想气体}}$$

Z 的大小反映真实气体对理想气体的偏差程度，即真实气体压缩的难易程度，因此称

其为压缩因子。对于理想气体，任何温度、压力下 Z 恒等于 1；$Z>1$ 说明 $V_{m真实气体}>V_{m理想气体}$，气体难压缩；$Z<1$ 说明 $V_{m真实气体}<V_{m理想气体}$，气体易压缩。

压缩因子 Z 的值可以通过双参数普遍化压缩因子图获得。

1.1.4 系统状态的变化过程

系统状态由始态 A 到末态 B 的变化历程称为过程，实现这一过程的具体步骤称为途径。系统状态的变化过程主要有单纯的 pVT 变化、相变化及化学变化。

常见的途径：恒压过程（$p=p_{amb}=\text{const}$）、恒容过程（$V=\text{const}$）、恒温过程（$T=T_{amb}=\text{const}$）、绝热过程（$Q=0$）、循环过程（系统从始态出发经一系列步骤又回到始态的过程）。

1.2 热力学第一定律

1.2.1 热

热（热量）是由于系统与环境之间温度不同，导致两者之间交换的能量，用符号 Q 表示，单位为 J。

规定：$Q>0$，系统从环境吸热（系统温度低于环境温度）；$Q<0$，系统向环境放热（系统温度高于环境温度）。

Q 不是状态函数，不能以全微分形式表示，微小变化过程的热用 δQ 表示，不能用 dQ 表示。

1.2.2 功

功：由于体系与环境间压力差或其他广义力（机电“力”）的存在而引起的能量传递形式，用符号 W 表示，单位为 J。

规定：$W>0$，系统得到环境所做的功（系统以功的形式得到能量）；$W<0$，环境得到系统所做的功（系统以功的形式失去能量）。

W 不是状态函数，不能以全微分形式表示，微小变化过程的功用 δW 表示，不能用 dW 表示。

功和热都是过程量，都是体系传递能量的一种形式。本质上两者等量不等价，功是分子有序运动产生的，而热是分子无序运动产生的，因此从可利用的角度来讲，功通常被认为是高品质的能量形式。

功分为体积功和非体积功。体积功：在一定的环境压力下，系统体积 V 发生变化而与环境交换的能量，用 W_V 表示。非体积功：体积功以外的其他功，用 W' 表示，如机械功、电功、表面功等。

下面讨论体积功的计算。如图 1-1 所示，一个带活塞的气缸，活塞截面积为 A_s，气缸

内的气体受热膨胀使活塞移动的距离为 dl。根据功的定义有：

$$\delta W_V = -F_{amb}dl = -p_{amb} \cdot A_s dl = -p_{amb}d(A_s l)$$
$$= -p_{amb}dV$$

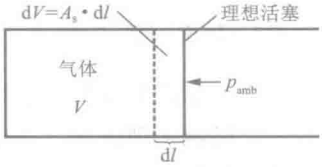


图 1-1 体积功的计算

即

$$\delta W_V = -p_{amb}dV$$

此式即为体积功的定义式。

注意：只要系统中有气相存在，无论是发生单纯的 pVT 变化、相变化还是化学变化，只有在系统的体积发生明显变化时才计算体积功；无气相的系统中发生的各种变化，因体积变化很小，体积功很小，通常不予考虑。

例 1-1 1 mol 理想气体在 300 K 下由 100 kPa（状态 A）经下列过程变化至 50 kPa（状态 B），试求此过程的功。(1) $p_{外}=0$；(2) $p_{外}=50$ kPa；(3) 两步恒外压，$p_1=75$ kPa，$p_2=50$ kPa；(4) $p_{外}=p-\Delta p(\Delta p \to 0)$。

解 (1) $p_{外}=0$ 时：

$$W = -\int_A^B p_{外}\,dV = 0$$

(2) $p_{外}=50$ kPa 时：

$$W = -\int_A^B p_{外}\,dV = -p_{外}\,dV = -p_{外}(V_B - V_A)$$
$$= -p_{外}\left(\frac{RT}{p_B} - \frac{RT}{p_A}\right) = -8.314 \times 300 \times \left(1 - \frac{50}{100}\right)$$
$$= -1\ 247\ (J)$$

(3) $p_1=75$ kPa，$p_2=50$ kPa 时：

$$W = W_1 + W_2 = -RT\left(1 - \frac{p_1}{p_A}\right) - RT\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$$
$$= -8.314 \times 300 \times \left(2 - \frac{75}{100} - \frac{50}{75}\right)$$
$$= -1\ 455\ (J)$$

(4) $p_{外}=p-\Delta p(\Delta p \to 0)$ 时：

$$W = -\int_A^B p_{外}\,dV = -\int_A^B p\,dV = -\int_A^B \frac{RT}{V}dV = -RT\ln\frac{V_B}{V_A}$$
$$= -RT\ln\frac{p_A}{p_B} = -8.314 \times 300 \times \ln\frac{100}{50}$$
$$= -1\ 729\ (J)$$

从例 1-1 可见：W 是途径函数，等温下膨胀，经历步骤越多，对外做功就越多。

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com