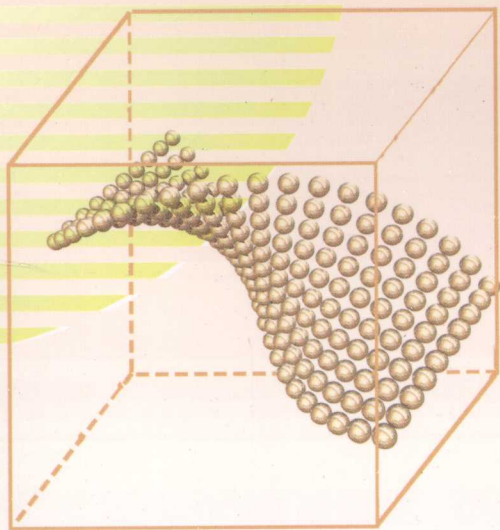




科学版学习笔记系列

物理化学学习笔记

刘 义 主编



科学出版社

www.sciencep.com

科学版学习笔记系列

物理化学学习笔记

刘 义 主编



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书按照理科高校化学专业物理化学教学要点,配合本科生物理化学基础课教学而编写,是科学版学习笔记本系列之一。全书包括化学热力学、统计热力学、相平衡、化学平衡、化学动力学、电化学、界面化学及胶体化学等有关内容。每章内容包括基本概念、基本原理、主要公式的概括与总结,还对有代表性或较难习题的解题方法及所涉及的基本概念、基本原理作了比较详细的分析。全书采用 SI 单位和国家标准所规定的符号。

本书可作为高等院校化学、应用化学及相关专业的本科生学习物理化学的参考书,也可供物理化学教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习笔记本 / 刘义主编. —北京:科学出版社,2008

科学版学习笔记本系列

ISBN 978-7-03-021678-6

I. 物… II. 刘… III. 物理化学—高等学校—教学参考资料
IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 054343 号

责任编辑:丁 里 王国华 / 责任校对:刘亚琦

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 6 月第 一 版 开本: B5(700×1000)

2008 年 6 月第一次印刷 印张: 30 1/2

印数: 1—4 000 字数: 579 000

定价: 42.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

《物理化学学习笔记》编委会

主 编

刘 义 教授 武汉大学

编 委(按姓氏拼音排序)

胡立新 副教授 湖北工业大学

胡珍珠 教 授 湖北师范学院

库宗军 副教授 孝感学院

李松军 副教授 华中师范大学

李 曦 教 授 武汉理工大学

刘 鹏 副教授 武汉理工大学

刘 义 教 授 武汉大学

刘欲文 副教授 武汉大学

王志勇 副教授 武汉大学

杨昌英 副教授 三峡大学

张忠海 教 授 孝感学院

周亚平 教 授 黄冈师范学院

前 言

物理化学是一门理论性很强的课程,初学者往往感到抽象难懂。学习物理化学这门基础课程,在掌握基本概念、基本原理和主要公式的同时,还应学习物理化学提出问题、思考问题和解决问题的方法以及严谨的逻辑性,结合实际,逐步培养独立思考问题和解决问题的能力,逐渐提高自己提出问题的水平。

本书是根据教育部颁布的教学大纲的要求,在刘义教授物理化学课程讲稿的基础上,组织湖北省内多年从事物理化学教学的老师们编写而成的。本书内容涵盖面广,难度适中,适应不同层次的读者,特别是满足自学和初学者的需求。

本书编写分工如下:刘义(绪论、第3章、第9章、第10章、第14章、第15章),胡珍珠(第1章),张忠海、库宗军(第2章),胡立新(第4章),杨昌英(第5章),李松军(第6章),王志勇(第7章),刘欲文(第8章),李曦(第11章),周亚平(第12章),刘鹏(第13章)。全书最后由刘义教授统编和统稿。

屈松生教授对本书的编写给予了极大的关注,科学出版社丁里编辑等为本书出版做了大量工作,在此对他们的帮助和辛勤劳动表示衷心的感谢。

限于编者水平,欠妥之处敬请指正。

编 者

2008年3月

目 录

前言

绪论

0.1 物理化学的建立与发展	1
0.2 物理化学在我国的发展及学科间的交叉渗透	2
0.3 物理化学的研究内容和方法	3
0.4 物理化学课程的学习	5

第1章 热力学第一定律

1.1 热力学概论	7
1.2 热平衡和热力学第零定律——温度的概念	8
1.3 热力学基本概念	8
1.4 热力学第一定律	14
1.5 准静态过程与可逆过程	15
1.6 焓	17
1.7 热容	20
1.8 热力学第一定律对理想气体的应用	22
1.9 卡诺循环	28
1.10 热力学典型过程的初步分析	30
1.11 焦耳-汤姆孙效应——实际气体的 ΔU 和 ΔH	33
1.12 热化学	36
1.13 几种热效应	39
1.14 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	42
1.15 绝热反应——非等温反应	45
1.16 热力学第一定律的微观说明	46
本章基本要求	49

第2章 热力学第二定律

2.1 自发过程的不可逆性	50
2.2 热力学第二定律的经典表述	51
2.3 卡诺定理	51
2.4 熵函数与熵判据	53
2.5 熵变的计算	56

2.6	热力学第二定律的本质和熵的统计意义	59
2.7	亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	60
2.8	变化的方向和平衡条件	62
2.9	ΔG 和 ΔF 的计算	64
2.10	热力学函数的一些重要关系式	65
2.11	解题方法及典型题解	71
	本章基本要求	82
第3章	溶液	83
3.1	多组分均相系统组成的表达	83
3.2	化学势的表达式	86
3.3	化学势在理想溶液及稀溶液中的应用	98
3.4	吉布斯-杜亥姆公式和杜亥姆-马居耳公式	106
3.5	非理想溶液	108
3.6	超额函数	111
3.7	分配定律	112
	本章基本要求	113
第4章	相平衡	114
4.1	相律	114
4.2	各种基本典型相图的分析	121
4.3	相图的应用	153
4.4	二级相变	158
	本章基本要求	163
第5章	化学平衡	164
5.1	化学反应的方向和限度	164
5.2	化学反应等温式	167
5.3	标准生成吉布斯自由能	168
5.4	温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响	170
5.5	热力学第三定律与规定熵	172
5.6	反应的耦合	173
5.7	同时平衡	174
5.8	近似估算	175
	本章基本要求	179
第6章	统计热力学	180
6.1	统计热力学基础概念	180
6.2	玻耳兹曼统计	182

6.3 量子统计及系综理论	186
6.4 配分函数	189
6.5 单原子理想气体的热力学函数	196
6.6 晶体的热容	197
6.7 用配分函数计算反应的平衡常数	199
6.8 解题方法及典型题解	202
本章基本要求	207
第7章 化学动力学的经验规律	208
7.1 化学动力学的任务和研究方法	208
7.2 反应速率的定义	210
7.3 宏观动力学实验方法	212
7.4 反应速率方程——浓度对反应速率的影响	214
7.5 典型的复杂反应	225
7.6 温度对反应速率的影响	232
7.7 链反应及复杂反应动力学近似处理	239
7.8 探讨反应机理的方法	244
本章基本要求	260
第8章 基元反应的速率理论	261
8.1 气相反应有效碰撞理论	261
8.2 过渡态理论	269
8.3 单分子反应理论	283
本章基本要求	285
第9章 几类不同特点反应动力学	286
9.1 溶剂对反应速率的影响	286
9.2 快速反应的测试	293
9.3 光化学反应	294
9.4 多相反应	302
本章基本要求	304
第10章 催化反应动力学	305
10.1 催化作用基本原理	305
10.2 均相催化反应	307
10.3 酶催化反应	311
10.4 络合催化反应	315
10.5 复相催化反应	318
10.6 气-固相表面催化反应速率——复相催化动力学	322

10.7 自催化与化学振荡	327
本章基本要求	331
第 11 章 电解质溶液	332
11.1 电化学的基本概念和法拉第定律	332
11.2 离子的电迁移率和迁移数	335
11.3 电解质溶液的电导	337
11.4 电解质的平均活度和平均活度系数	345
11.5 强电解质溶液理论简介	347
本章基本要求	360
第 12 章 可逆电池的电动势及其应用	362
12.1 可逆电池与可逆电极	362
12.2 可逆电池的热力学	368
12.3 电极电势	372
12.4 电池的电动势的计算	375
12.5 电池电动势的应用	379
本章基本要求	384
第 13 章 电解与极化作用	386
13.1 分解电压	386
13.2 极化作用	386
13.3 电解时电极上的反应	390
13.4 金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化	392
13.5 化学电源	394
本章基本要求	398
第 14 章 界面现象	399
14.1 表面吉布斯自由能和表面张力	399
14.2 弯曲表面下的附加压力与蒸气压	405
14.3 液体界面的性质	408
14.4 不溶性表面膜	412
14.5 液-固界面现象	413
14.6 表面活性剂及其应用	414
14.7 固体表面的吸附	419
14.8 吸附和解吸速率方程式	432
本章基本要求	437
第 15 章 胶体分散体系	438
15.1 胶体及其基本特性	438

15.2 溶胶的制备与净化	442
15.3 溶胶的动力性质	445
15.4 溶胶的光学性质	451
15.5 溶胶的电学性质	455
15.6 溶胶的稳定性和聚沉作用	462
15.7 乳状液	466
15.8 大分子概说	467
本章基本要求	471
参考文献	473

绪 论

0.1 物理化学的建立与发展

21 世纪的今天,热门学科包括了生命科学、环境科学、材料科学、信息科学、能源科学等前沿科学,而它们都拥有一个共同的基础——化学。

化学是研究物质的组成、结构、性质、变化 and 应用的科学。物质世界是由各种物质组成的,而化学则是人类认识和改造物质世界的主要手段和方法之一。如今,化学已经渗透到现代社会生活的各个领域,成为解决人类各方面需要的中心科学之一。根据不同的研究手段、目的和任务等,化学派生出许多不同层次的分支科学。物理化学就是其中之一。

物理化学作为一门正式的学科,需要追溯到 18 世纪人们对燃烧现象的研究,从燃素说的提出到否定,直到能量守恒与转化定律的公认,跨越了两个世纪之长,这是化学史上的一次革命,物理化学也就是在此时悄悄萌芽的。

18 世纪中叶,俄国科学家罗蒙诺索夫(M. B. Ломоносов, 1711—1765 年)最早使用了“物理化学”这一术语。到 1887 年,德国科学家奥斯特瓦尔德(W. Ostwald, 1853—1932 年)和荷兰科学家范特霍夫(J. H. van't Hoff, 1852—1911 年)合办了第一份德文的《物理化学杂志》,这标志着“物理化学”这一名称已经逐渐被采用。

19 世纪中叶,蒸汽机的广泛使用促使人们对热功转换问题进行了深刻的研究,建立了经典热力学第一定律和第二定律,并开始把物理学的规律用于化学,如 1840 年的赫斯定律、1869 年的门捷列夫元素周期律以及 19 世纪前期建立的道尔顿原子论和阿伏伽德罗分子论等,这些理论的建立都为物理化学的形成和发展奠定了基础。

此后,在此基础上,1876 年吉布斯提出了用于多相平衡体系的相律,奠定了多相体系的热力学理论基础,丰富了热力学理论在冶金、地质和化工等方面的应用。1886 年阿伦尼乌斯提出了电离学说,揭示了电解质水溶液的本质,并在化学动力学方面也做出了重要贡献。1906 年能斯特发现了热定理,进而建立了热力学第三定律,同时他还奠定

了电化学理论基础。所有这些理论都促使物理化学学科不断地发展和完善。到了 20 世纪,物理化学得到了迅速的发展。在工业生产和化学的科学研究中,物理化学的基本原理得到了广泛的应用,新的测试手段和新的数据处理方法不断涌现,物理化学也形成了许多新分支学科,如热化学、化学热力学、电化学、溶液化学、胶体化学、表面化学、化学动力学、催化作用、量子化学、结构化学、激光化学、飞秒化学等。

近几十年来,各类自然科学发展十分迅速而深入。化学与相邻学科间的关系发生了根本性变化。物理化学为人们提供了一些基本原理、方法和强有力的测试手段,大大扩展了化学的实验领域。化学理论在计算机科学发展的帮助下迅速发展。分子生物学的进展向化学提出了许多挑战性的问题,要求化学从分子水平上加以解释。诸如此类的新问题使得近代物理化学表现为下列发展趋势和特点:从宏观到微观、从体相到表相、从静态到动态、从定性到定量、从平衡态的研究到非平衡态的研究、从单一学科到边缘交叉学科。

(1) 研究对象逐渐扩大,从键合分子、稳态、基态到分子聚集体、瞬态、激发态。

(2) 研究领域向化学其他分支学科渗透,与材料、能源、环境、生命、信息等各领域的交叉融合,产生一些新的生长点。

(3) 研究方法呈现出宏观、微观研究相结合,并更多地向微观层次深入。

(4) 体相与表面研究相结合,更多地向表面和界面延伸。

(5) 在微观研究中,静态与动态观察相结合,更多地倾向动态研究,并进一步深入到化学反应控制的研究,使认识与实践的结合更为紧密。

物理化学逐渐发展成为比较独立的学科,并在指导实验的过程中发挥着越来越重要的作用。

0.2 物理化学在我国的发展及学科间的交叉渗透

在我国,物理化学的研究工作也在稳步、迅速地发展,已经建立了一些国家重点实验室,如北京大学的动态与稳态结构国家重点实验室;中国科学院大连化学物理研究所的催化基础国家重点实验室、分子反应动力学国家重点实验室;吉林大学的理论化学国家重点实验室、超分子结构与材料国家重点实验室;厦门大学的固体表面物理化学国家重点实验室等。

我国国家自然科学基金委员会更是鼓励物理化学学科朝着以下几个研究领域发展:运用现代物理化学与谱学手段,研究生命体系的物理化学过程;纳米组装、纳米结构、纳米体系的物理化学研究及其在高新技术中的应用基础研究;理论化学新方法及其在化学各领域、生物、材料领域中的应用研究;围绕能源、资源与环境领域的新催化材料、新催化反应、催化反应机理及原位表征技术;有重要应用前景的新电化学体系的基础研究;与生命、材料、环境和高新技术相关的物理化学;化学信息学和计算机化学中的新思路和新方法;与奥运科技相关的领域等。

各个学科的相互渗透、相互促进,是当今科学发展的主流。物理化学作为化学学科的一个重要分支,自然也与其他学科(如生命科学、材料科学等)之间有着密不可分的关系。例如,物理化学与生命科学交叉,就形成了生物物理化学、生物光化学、生物电化学、生物化学动力学、生物热化学、生物化学热力学、生物表面化学等新兴学科。

以生物热化学为例,在 20 世纪 40 年代,生命能量代谢中的热力学特征引起了人们的注意。按照热力学第二定律,物质系统具有自发的熵增倾向,当熵增达到极大无序的平衡状态时,就意味着生命的解体和死亡。1944 年,薛定谔(E. Schrödinger)从热力学的角度出发,分析了生命能量代谢中的热力学现象。他指出:“一个生命有机体通过不可思议的能力来推迟趋向热力学平衡(死亡)的衰退,唯一的办法就是从环境中不断地吸取负熵,有机体就是依赖负熵为生的,或者更确切地说:新陈代谢中的本质的东西,乃是使有机体成功地消除了当它自身活着的时候不得不产生的全部熵。”他还明确指出:“植物在日光中取得负熵。”薛定谔的“负熵理论”正确回答了生命系统与非生命系统中热力学性质的本质区别,他的这一理论在后来成为生物学研究的一个重要指导原则。物理化学与生命科学相互交叉渗透,无论在学科的基础理论还是在技术应用上都是目前很有生命力的方向。在我国,化学热力学近几年来与生命科学的结合有很大的发展,研究领域在不断拓宽,一些具有特色的创新项目不断出现,这也将是科研工作者们继续努力的方向。

0.3 物理化学的研究内容和方法

物理化学是从物质的物理现象和化学现象的相互联系入手,探求化学变化具有普遍性的基本规律的一门学科。它是化学以及从分子

层次上研究物质变化的其他学科领域的理论基础,是研究所有物质体系的化学行为的原理、规律和方法的学科。在实验方法上,主要采用物理学中的实验技术。

物理化学的目的主要是为了解决生产实际和科学实验中向化学提出的理论问题,揭示化学变化的本质,以便人们更好地驾驭化学,使之作为生产生活服务。

物理化学的研究内容大概可以分为以下三个方面:

1. 化学变化的方向和限度问题

在指定条件下,一个化学反应能否朝着预定的方向进行? 如果该反应能够进行,则它将达到什么限度? 外界条件,如温度、压力、浓度等,对反应的方向和平衡位置有什么影响? 如何控制外界条件使我们所设计的反应途径按预定的方向进行? 对于一个给定反应,能量的变化关系怎样? ……这些问题的研究都属于物理化学中的化学热力学范畴,它主要以热力学三大定律为理论基础,研究在一定条件下各种物理过程和化学过程进行的方向和所能达到的限度。

2. 化学反应的速率和机理问题

化学反应千差万别,反应速率有快有慢,快的瞬间完成,慢的需要几十年甚至上千年,化学反应速率为什么有这样大的差别? 在一定条件下,一个化学反应的速度究竟有多大? 反应是经过什么样的机理进行的? 外界条件,如温度、压力、浓度、催化剂,对反应速率有什么影响? 怎样才能有效地控制化学反应,抑制副反应的发生,使之按照我们所需要的方向以适当速率进行? 这些问题的研究属于物理化学中化学动力学范畴。它主要研究由于化学或物理因素的扰动而在系统中发生的化学变化过程的速率和反应机理。

3. 物质的结构与性质之间的关系问题

物质的性质从本质上说是由物质内部的结构所决定的。深入了解物质内部的结构,不仅可以理解化学变化的内因,而且可以预见到在适当的外因作用下,物质的结构将发生怎样的变化。这给合成有特殊用途的新材料提供了方向和线索。这是以量子论为理论基础,在原子-分子水平上研究化学系统的微观结构和性质,探讨物质的微观结构和宏观性质之间的相互关系的研究。

总的来说,物理化学的任务是把化学领域中各个现象联系起来,

对其中的一般规律性予以更深刻、更本质的探讨,并通过揭示的客观规律来指导化工生产和科学研究的实践。

要探讨以上的科学问题,则需要配备一整套系统的物理化学研究方法。首先,遵循“实践—理论—实践”的认识过程,分别采用归纳法和演绎法,即从众多实验事实概括到一般,再从一般推理到个别的思维过程。其次,综合应用微观与宏观的研究方法,一般分为热力学方法、化学动力学方法、统计力学方法、量子力学方法。

热力学方法是以众多质点组成的宏观体系作为研究对象,以三个经典热力学定律为基础的一种研究方法,其采用一系列热力学函数及其变量,描述体系从始态到终态的宏观变化,而不涉及变化的细节。经典热力学方法只适用于平衡体系。

统计力学方法则是用概率规律计算出体系内部大量质点微观运动的平均结果,从而解释宏观现象并计算一些热力学的宏观性质。

量子力学方法是用量子力学的基本方程(薛定谔方程)求解组成体系的微观粒子之间的相互作用及其规律,从而指示物性与结构之间的关系。

可以看出,物理化学是根据物质世界的基本规律而形成的理论体系,是化学的基础。如果没有物理化学,那化学就真的就变成了“无理化学”。

根据物质不同的物理现象(光、声、电、热、磁、等离子体、辐射等),衍生出分门别类的物理化学分支学科:热化学、光化学、电化学、磁化学、等离子体化学、辐射化学、胶体化学、表面化学、超声化学等。而随着科学技术的飞速发展,物理化学也积极地与其他学科相互渗透融合,逐渐形成了许多新的学科生长点,物理化学也进入了一个崭新的时代。

0.4 物理化学课程的学习

化学学科发展到今天,已成为既有现代的实验基础作依据,又具有一定高度和系统的理论作为指导的学科。物理化学是从物理与化学的联系入手,探求化学反应的本质规律的学科,其研究的基本问题也正是其他化学学科最关心的问题。事实上,现代无机化学、有机化学、分析化学、高分子化学、材料化学、化学生物学等在解决具体问题时,很大程度上常常需要利用物理化学的规律和方法。

作为一门重要的基础课程,学习物理化学课程可以扩大知识面,

打好扎实的专业基础,并进一步学习前人提出问题、思考问题和解决问题的方法。

然而,物理化学又是一门理论性、逻辑性非常强的学科,初学者通常会觉得抽象难懂,所以要学好物理化学,还需要掌握一定的学习方法。

为了帮助读者学好物理化学,简要将其基本的学习方法归纳为以下几条,仅供参考:

(1) 注意逻辑推理的思维方法,反复体会感性认识和理性认识的相互关系。

(2) 认真预习、听课、做笔记和复习。在预习的时候,遇到不懂的知识点,做好记号,在听课的时候,着重听讲,课后再复习消化,这样才能做到举一反三、温故而知新。

(3) 多读、多查、多问、多练、多推导。只要认真做到“五多”,在相互交流和学习中加深理解,就能真正领悟物理化学的基本概念和基本原理,从而掌握这门学科。

(4) 抽象思维,注意前后知识的连贯性。物理化学是一门系统的理论科学,学习时应主动理清各章的骨架和脉络,理清主次和相关性,这样才能条理清楚。

(5) 抓住基本概念,反复思考。不要死记硬背书上的定义和公式,更不能在运用时生搬硬套,应该认真思考,只有真正理解,融会贯通,才能运用得心应手。

(6) 重视物理化学实验,通过实验加深对理论的理解。物理化学的课程教学和实验是不可分割的,通过实验,可以验证课堂所学理论的正确性,也可以培养动手研究的能力。

(武汉大学化学与分子科学学院 刘义)

念辨的更盛——第1章 热力学第一定律 1.1

第1章 热力学第一定律

去(0)能基个一第1章 热力学第一定律 1.1

1.1 热力学概论

科学代热的国共个一第1章 热力学第一定律 1.1

1.1.1 热力学的研究对象

(1) 研究热、功和其他形式能量之间的相互转换及其转换过程中所遵循的规律。

(2) 研究各种物理变化和化学变化过程中所发生的能量效应。

(3) 研究化学变化的方向和限度。

广义地说,热力学是研究体系宏观性质变化之间的关系的学科。

1.1.2 化学热力学的基本内容

热力学的基本原理在化学现象以及与化学有关的物理现象中的应用称为化学热力学。化学热力学主要解决三个问题:①利用热力学第一定律解决热力学系统变化过程中的能量计算问题,重点解决化学反应热效应的问题;②利用热力学第二定律解决系统变化过程的可能性问题,即过程的性质问题,重点解决化学反应自发变化方向和限度的问题;③利用热力学基本原理研究热力学平衡系统的热力学性质以及各种性质间相互关系的一般规律。

1.1.3 热力学的方法和局限性

共同文能不和已资料:(mass system)系有性质(S)

1. 热力学方法

(1) 研究对象是大量粒子的集合体的宏观性质,所得结论具有统计意义。

(2) 只考虑变化前后的净结果,不考虑物质的微观结构和反应机理。

(3) 能判断变化能否发生以及进行到什么程度,但不考虑变化所需要的时间。

2. 局限性

不知道反应的机理、速率和微观性质,只讲可能性,不讲现实性。