

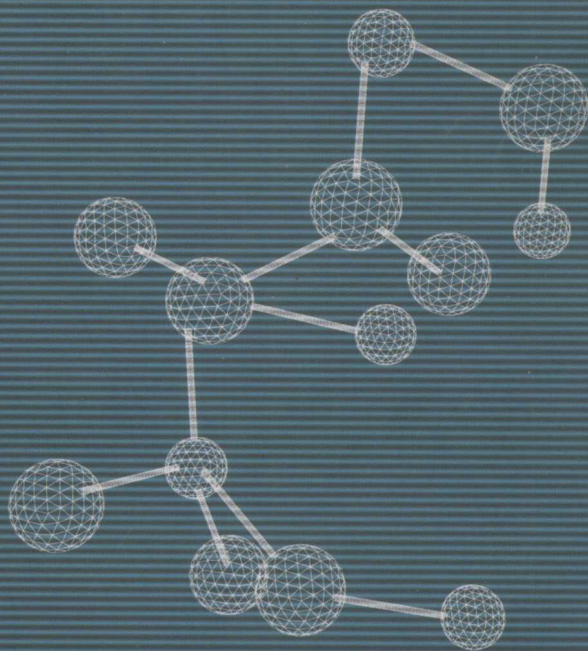
化学工程与技术



国防科工委
第十五
规划
教材

物理化学

● 苏克和 胡小玲 主编



北京工业大学出版社

北京航空航天大学出版社

哈尔滨工业大学出版社

北京理工大学出版社

哈尔滨工程大学出版社



国防科工委“十五”规划教材. 化学工程与技术

物 理 化 学

苏克和 胡小玲 主编

杨志宏 白锦清 苏秀华 辛玖林 陈光福
陈国平 贺安之 郭黎利 崔锐健 黄文良

西北工业大学出版社

北京航空航天大学出版社
哈尔滨工业大学出版社

北京理工大学出版社
哈尔滨工程大学出版社

内容简介

本书是根据 1995 年原国家教委《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》，结合教育部“面向 21 世纪高等工程教育教学内容与课程体系改革”项目的研究成果而编写的，突出了“21 世纪物理化学教学”的基本特点与发展方向。本书在教学内容更新方面有较大的突破，尤其是结合教学基本要求，注入了一些已成熟的现代方法（如量子化学、统计热力学、非平衡热力学等方法），涵盖了“物质结构研究方法”的前沿与进展，形成了本书的特色。本书理论体系完整，脉络清晰，层次分明，推理与叙述严谨，注重科学素养、创新思想方法和理论联系实际等基本素质的培养。

全书共分 10 章，包括绪论、热力学第一定律（包括热化学的量子化学计算）、热力学第二定律（包括统计热力学简介）、多组分热力学、相平衡、化学平衡（包括非平衡热力学简介）、电化学、界面现象、化学动力学和物质结构研究方法等内容。

本书可供工院校化学、化工、能源、环境、生物、医学和材料科学与工程各专业作为教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/苏克和,胡小玲主编. —西安:西北工业大学出版社,2004.12

国防科工委“十五”规划教材. 化学工程与技术

ISBN 7-5612-1849-4

I. 物… II. ① 苏… ② 胡… III. 物理化学—高等学校—教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 111879 号

物 理 化 学

苏克和 胡小玲 主编

责任编辑 刘 晖

责任校对 季苏平

西北工业大学出版社出版发行

西安市友谊西路 127 号(710072)

发行部电话:029-88493844,88491757

<http://www.nwpup.com>

陕西向阳印务有限公司印制 各地书店经销

开本:787 mm×960 mm 1/16

印张:28.625 字数:606 千字

2004 年 12 月第 1 版 2004 年 12 月第 1 次印刷

印数:1~3 000 册

ISBN 7-5612-1849-4 定价:38.00 元

国防科工委“十五”规划教材编委会

(按姓氏笔画排序)

主 任：张华祝

副主任：王泽山 陈懋章 屠森林

编 委：	王 祁	王文生	王泽山	田 蔚	史仪凯
	乔少杰	仲顺安	张华祝	张近乐	张耀春
	杨志宏	肖锦清	苏秀华	辛玖林	陈光祜
	陈国平	陈懋章	庞思勤	武博祯	金鸿章
	贺安之	夏人伟	徐德民	聂 宏	贾宝山
	郭黎利	屠森林	崔锐捷	黄文良	葛小春



总 序

国防科技工业是国家战略性产业,是国防现代化的重要工业和技术基础,也是国民经济发展和科学技术现代化的重要推动力量。半个多世纪以来,在党中央、国务院的正确领导和亲切关怀下,国防科技工业广大干部职工在知识的传承、科技的攀登与时代的洗礼中,取得了举世瞩目的辉煌成就。研制、生产了大量武器装备,满足了我军由单一陆军,发展成为包括空军、海军、第二炮兵和其他技术兵种在内的合成军队的需要,特别是在尖端技术方面,成功地掌握了原子弹、氢弹、洲际导弹、人造卫星和核潜艇技术,使我军拥有了一批克敌制胜的高技术武器装备,使我国成为世界上少数几个独立掌握核技术和外层空间技术的国家之一。国防科技工业沿着独立自主、自力更生的发展道路,建立了专业门类基本齐全,科研、试验、生产手段基本配套的国防科技工业体系,奠定了进行国防现代化建设最重要的物质基础;掌握了大量新技术、新工艺,研制了许多新设备、新材料,以“两弹一星”、“神舟”号载人航天为代表的国防尖端技术,大大提高了国家的科技水平和竞争力,使中国在世界高科技领域占有了一席之地。党的十一届三中全会以来,伴随着改革开放的伟大实践,国防科技工业适时地实行战略转移,大量军工技术转向民用,为发展国民经济作出了重要贡献。

国防科技工业是知识密集型产业,国防科技工业发展中的一切问题归根到底都是人才问题。50多年来,国防科技工业培养和造就了一支以“两弹一星”元勋为代表的优秀的科技人才队伍,他们具有强烈的爱国主义思想和艰苦奋斗、无私奉献的精神,勇挑重担,敢于攻关,为攀登国防科技高峰进行了创造性劳动,成为推动我国科技进步的重要力量。面向新世纪的机遇与挑战,高等院校在培养国防科技人才,生产和传播国防科技



新知识、新思想,攻克国防基础科研和高技术研究难题当中,具有不可替代的作用。国防科工委高度重视,积极探索,锐意改革,大力推进国防科技教育特别是高等教育事业的发展。

高等院校国防特色专业教材及专著是国防科技人才培养当中重要的知识载体和教学工具,但受种种客观因素的影响,现有的教材与专著整体上已落后于当今国防科技的发展水平,不适应国防现代化的形势要求,对国防科技高层次人才的培养造成了相当不利的影响。为尽快改变这种状况,建立起质量上乘、品种齐全、特点突出、适应当代国防科技发展的国防特色专业教材体系,国防科工委全额资助编写、出版 200 种国防特色专业重点教材和专著。为保证教材及专著的质量,在广泛动员全国相关专业领域的专家学者竞投编著工作的基础上,以陈懋章、王泽山、陈一坚院士为代表的 100 多位专家、学者,对经各单位精选的近 550 种教材和专著进行了严格的评审,评选出近 200 种教材和学术专著,覆盖航空宇航科学与技术、控制科学与工程、仪器科学与工程、信息与通信技术、电子科学与技术、力学、材料科学与工程、机械工程、电气工程、兵器科学与技术、船舶与海洋工程、动力机械及工程热物理、光学工程、化学工程与技术、核科学与技术等学科领域。一批长期从事国防特色学科教学和科研工作的两院院士、资深专家和一线教师成为编著者,他们分别来自清华大学、北京航空航天大学、北京理工大学、华北工学院、沈阳航空工业学院、哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、上海交通大学、南京航空航天大学、南京理工大学、苏州大学、华东船舶工业学院、东华理工学院、电子科技大学、西南交通大学、西北工业大学、西安交通大学等,具有较为广泛的代表性。在全面振兴国防科技工业的伟大事业中,国防特色专业重点教材和专著的出版,将为国防科技创新人才的培养起到积极的促进作用。

党的十六大提出,进入 21 世纪,我国进入了全面建设小康社会、加快推进社会主义现代化的新的发展阶段。全面建设小康社会的宏伟目标,对国防科技工业发展提出了新的更高的要求。推动经济与社会发展,提



升国防实力,需要造就宏大的人才队伍,而教育是奠基的柱石。全面振兴国防科技工业必须始终把发展作为第一要务,落实科教兴国和人才强国战略,推动国防科技工业走新型工业化道路,加快国防科技工业科技创新步伐。国防科技工业为有志青年展示才华,实现志向,提供了缤纷的舞台,希望广大青年学子刻苦学习科学文化知识,树立正确的世界观、人生观、价值观,努力担当起振兴国防科技工业、振兴中华的历史重任,创造出无愧于祖国和人民的业绩。祖国的未来无限美好,国防科技工业的明天将再创辉煌。

张华祝



前言

本书根据 1995 年原国家教委《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》，结合教育部“面向 21 世纪高等工程教育教学内容与课程体系改革”项目的研究成果编写而成。本书的编写还结合了编著者多年的教学与参加教育部教学改革研究的实践经验，参考了国内外物理化学教学的发展趋势和在教学改革试点中的经验总结。在确保基本要求、突出基本概念和基础理论的同时，在教学内容更新、素质培养、创新能力和理论联系实际能力等方面，形成了较为鲜明的特色。由于“物理化学”是一门理论性强的基础理论课程，并且是联系其他课程的“理论纽带”，对后续课程的学习以及对基本科学素养的形成与提高，都有着深远的影响。因此，在编写过程中，本书特别注重对提出问题与解决问题的基本思想方法的剖析。

在化学、化工、环境、能源和材料科学等领域，基本热化学数据的需求，统计热力学和非平衡热力学方法的广泛应用等，形成了当前学科发展的特色。因此，本书在相关章节中增加了一些内容，予以介绍。

受历史因素的影响，传统教材大都保留了非标准化学平衡常数的讲述，本书根据发展趋势，在这一部分做了较大幅度的变动，主要围绕标准平衡常数展开讨论。

物质结构是物理化学学科的有机组成，但工科院校一般难以另行开课予以介绍，致使在后续课程的学习和研究生培养过程中普遍存在知识结构欠缺的问题。因此本书结合这方面的发展动态，用一章的篇幅予以介绍。其中实验方法一节如果进一步配套《现代化学分析技术》、《现代仪器分析智能仿真系列软件》等电子音像教材，则可大大提高教学效率和教学效果。

全书物理量的符号和单位，一律采用国家标准。附录中的数据尽可能采用了国际公认最新数值。

本书由苏克和、胡小玲主编。其中，苏克和编写了第 1, 4, 6, 9, 10 章，



胡小玲编写了第2,3,7,8章,盛宗淇编写了第5章,岳红编写了附录和名词索引等。

在本书的编写过程中,承蒙西北大学现代物理研究所文振翼教授、陕西师范大学化学与材料科学学院陈亚芍教授精心审阅,提出了不少建设性的宝贵意见,在此致以诚挚的谢意。

限于编者水平和经验,书中不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2004年10月

目 录

第 1 章 绪论

1.1 物理化学的研究对象	1
1.2 物理化学的研究方法	2
1.3 物理化学的作用和学习方法	3

第 2 章 热力学第一定律和热化学

2.1 引言	5
2.2 热力学基本概念	6
2.3 热力学第一定律	9
2.4 可逆过程和最大功	12
2.5 焓和热容	17
2.6 热力学第一定律对气体状态变化的应用	21
2.7 热力学第一定律在相变过程中的应用	31
2.8 热力学第一定律在化学反应中的应用	34
2.9 化学反应焓变的计算	39
2.10 反应焓变与温度的关系——基尔霍夫方程	41
2.11* 热性质数据的来源	44
2.12* 热力学函数的量子化学理论计算	47
思考题	49
习题	51

第 3 章 热力学第二定律

3.1 自发过程的共同特征	57
3.2 热力学第二定律的经典表述	58
3.3 卡诺循环与卡诺定理	59
3.4 熵函数与可逆性判据	63
3.5 熵变的计算	67
3.6 熵的物理意义	78
3.7 热力学第三定律	80
3.8 吉布斯函数和亥姆霍兹函数	83



3.9 热力学基本方程	86
3.10 ΔG 的计算	90
3.11* 统计热力学简介	94
思考题	104
习题	106

第4章 多组分系统热力学

4.1 偏摩尔量	111
4.2 化学势	117
4.3 稀溶液中的两个经验定律	122
4.4 理想溶液	125
4.5 理想稀溶液	131
4.6 实际溶液和活度	138
思考题	142
习题	143

第5章 相平衡

5.1 几个基本概念	146
5.2 相律	150
5.3 单组分系统的相平衡	153
5.4 二组分系统液-气平衡相图	159
5.5 简单低共熔混合物二组分系统液-固平衡相图	162
5.6 形成化合物的二组分系统液-固平衡相图	169
5.7 完全互溶固溶体的二组分系统液-固平衡相图	172
5.8 部分互溶固溶体的二组分系统液-固平衡相图	173
5.9 部分互溶的二组分系统液-液溶解平衡相图	176
5.10* 三组分系统相图简介	178
思考题	183
习题	185

第6章 化学平衡

6.1 化学平衡的热力学条件	189
6.2 化学反应的标准平衡常数	190
6.3 化学反应等温方程	193
6.4 标准平衡常数的求算与测定	196
6.5 温度对标准平衡常数的影响	200
6.6 其他因素对化学平衡的影响	206



6.7 平衡混合物组成的计算示例	207
6.8* 非平衡热力学简介	211
思考题	219
习题	220

第7章 电化学

7.1 电解质溶液	223
7.2 电解质溶液的离子强度	226
7.3 电导、电导率、摩尔电导率	231
7.4 离子电迁移率和迁移数	239
7.5 电化学系统及其相间电势差	241
7.6 可逆电池和可逆电极	244
7.7 可逆电池热力学	251
7.8 电极电势和电池电动势	256
7.9 电动势测定的应用	267
7.10 极化现象和过电势	271
7.11 电解时的电极反应	276
7.12 金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化	279
7.13* 化学传感器和化学电源	285
7.14* 生物电化学	290
思考题	292
习题	293

第8章 界面现象

8.1 表面能与表面张力	300
8.2 弯曲表面下的附加压力和蒸气压	304
8.3 液体界面的性质	308
8.4 液体与固体的界面	313
8.5 表面活性剂及其作用	316
8.6 固体界面性质	326
8.7 气-固相表面催化反应	333
思考题	338
习题	339

第9章 化学动力学

9.1 化学动力学的目的与任务	342
9.2 化学反应机理简介	343



9.3 反应速率的表示与测定	347
9.4 反应速率的经验公式	348
9.5 简单级数反应的浓度-时间关系	350
9.6 复杂反应动力学	357
9.7 链反应	362
9.8 催化反应	368
9.9 反应速率理论简介	371
思考题	377
习题	378

第 10 章 物质结构研究方法

10.1 量子化学方法	382
10.2 分子力学与分子动力学方法	396
10.3 物质结构的现代分析测试方法	401
思考题	404
习题	405

附录

附录一 国际单位制与基本物理常数	407
附录二 物质的重点标准摩尔热化学数据(CODATA)	410
附录三 一些单质与化合物的标准摩尔热化学数据	416
附录四 一些物质在 298.15 K 时的标准摩尔燃烧焓	424
附录五 元素的相对原子质量表	426
附录六 各章习题参考答案	428

名词索引	435
------------	-----

参考文献	446
------------	-----

第1章 绪论

1.1 物理化学的研究对象

凡涉及物质形态、成分、性质和分子结构发生变化的科学,都必须研究这些变化的基本规律。物质变化可以是物理变化(如相变、物理吸附等),也可以是化学变化。在变化过程中,必然伴随各种通过实验方法可进行测量的物理量,如热、功、声、光、电、磁等的改变。物理化学就是从研究化学现象和物理现象之间相互联系的角度,应用物理学的基本原理、实验方法和必要的数学手段,研究物质变化基本规律的科学。也因此,物理化学还是一门在化学、化工、材料、能源、环境、生物、医学等众多学科中居于核心地位的基础理论科学。

物理化学研究的内容丰富,结合当前学科的发展,大体可归纳为三个方面。

一、过程的能量、方向和限度

一定条件下,一个化学反应可以给我们提供多少能量?一定条件下,一个过程(包括物理变化和化学变化)能否朝人们希望的方向进行?如果能进行,进行到什么程度为止?改变温度、浓度、压力等外界条件又会对过程的进行产生什么样的影响?这些就是物理化学首先要回答的问题。人们从宏观现象入手,以热力学理论为基础来研究与化学变化有关的问题,称之为化学热力学。

二、过程进行的速率和机理

速率是一个实际过程进行的现实性问题。从热力学的角度研究一个过程的能量、方向和限度是必要的,但不是充分的。例如一个反应如果在给定条件下不能进行,则谈不上速率;可以进行也只是可能性,能否在一定时间内实现,化学热力学则不能回答。此外,在科学研究中,人们总是希望明确一个过程进行的具体细节,从微观角度探寻反应发生的机理。速率与机理问题的研究形成了化学动力学。因此化学动力学包括宏观动力学与微观动力学,一方面从宏观上研究温度、浓度、压力、催化剂等外界条件对速率的影响,另一方面通过实验手段以及量子力学与统计力学方法研究反应机理。

三、物质结构和性质

从本质上讲,物质的宏观性质是由物质的微观结构决定的。化学反应的方向、限度和速、



率,也都取决于物质的微观结构。研究物质的微观结构同样包括实验方法和理论方法。微观粒子的运动规律遵循量子力学基本原理,在此基础上,一方面发展起来了众多的实验手段,如波谱、光谱、衍射、电镜、磁共振等现代实验方法,另一方面形成了量子化学方法,用来研究化学键、分子结构和化学反应的本质等。

1.2 物理化学的研究方法

进入 21 世纪以来,物理化学的研究方法取得了长足的进展,众多新技术、新方法的开发,新理论的提出、形成和发展,难以全面叙述。在遵循物理化学学科原有理论框架和学科进展的情况下,研究方法大致归纳如下。

一、热力学方法

热力学方法分为经典热力学方法、统计热力学方法和非平衡热力学方法。

经典热力学方法是典型的宏观方法,它以大量微粒组成的系统为研究对象,从人类从事科学研究和生产实践长期积累的经验中,经过创造性思维概括的几个公理化定律(主要是热力学第一、第二定律),并以这些定律为基础来研究系统发生变化时的能量(如热、功)与某些热力学函数之间的关系。用这种方法处理问题时,可通过一些宏观可测的物理量的变化来推知系统内部其他性质的变化,并且往往还不必知道系统内部的结构或过程发生的具体途径,而只需知道其起始状态和终了状态,因而在应用中具有方便性和普适性。但是,经典热力学不能用来研究物质的内部结构和变化的机理,它只停留在对事物表面现象的了解而不能揭示其内在原因。此外,经典热力学不含时间的概念,许多情况下采取“无限缓慢”或“无限接近平衡”的理想过程来研究问题,因此也不能回答与时间有关的反应速率、物质扩散和热传导等问题。

统计热力学方法把物质的微观结构与宏观性质联系起来研究宏观规律。它根据物质的微观结构模型,结合量子力学规律,运用统计力学原理,研究微观粒子运动能量、能量分布与系统所表现的宏观热力学量之间的关系。因此,统计热力学是沟通微观与宏观的桥梁。

非平衡热力学方法进一步把平衡态热力学推广到非平衡以及开放系统进行的过程,研究一些关键热力学函数及其随时间的变化,来表征实际过程的热力学本质。非平衡热力学诞生较晚,目前已取得了较大进展。非平衡热力学发展的一个主要特点是形成了“近平衡区”和“远离平衡区”的理论,后者往往对应新的有序结构的形成,称为“耗散结构”理论,进一步揭示了更深层次的自然规律。

二、动力学方法

动力学方法也可分为经典化学动力学方法和现代反应动力学方法。经典化学动力学方法研究化学反应速率的表示、测量、外界因素对速率的影响以及反应步骤、历程、宏观速率理论



等。现代反应动力学方法则更注重反应的微观本质,如单分子反应、态-态反应的实验技术与理论方法。尤其是近年来,在反应势能面、过渡态、激发态、中间体甚至微观反应路径等难以用实验方法研究的反应动力学领域中,量子化学方法正在越来越多地发挥作用。

三、量子力学方法

量子力学方法以量子力学为基础,以原子分子为对象,因此也称为量子化学方法。该方法重点描述和考虑分子中各种电磁的相互作用,求解量子力学方程,获得描述分子中电子运动的波函数和能量信息。在此基础上,进一步获得分子结构、化学键、电子能级、电荷分布以及描述分子其他微观性质乃至动态性质的物理量。随着计算机技术的飞速发展和软件技术的提高,量子化学方法在物理化学中的应用和普及已成为一种发展趋势。

作为对量子化学方法处理较大分子存在计算困难的补充,近年来还发展起来分子力学与分子动力学方法。它们以量子化学和实验方法建立的分子内及分子间相互作用的势函数数据库为基础,用经典力学方法研究较大分子的结构和动态性质,已经在化学、药物、高分子和材料科学中得到了广泛应用。

1.3 物理化学的作用和学习方法

国内 70 多位专家经调查研究,在《自然科学学科发展战略调研报告》中指出:“凡是具有较好物理化学素养的大学生,其适应能力强,后劲足,容易触类旁通,自学深造,能较快适应工作变动,开辟新的研究阵地,从而有可能站在国际科技发展的前沿。”事实上,物理化学的确是一门基础性很强的理论课程,对学生的知识结构、思想方法以及对其他相关课程的学习,都具有深远的影响。基础不坚实,不仅给后续课程的学习带来困难,而且更难在工作中有所建树,难以“建造高楼大厦”,更难占据科学技术的“制高点”。

物理化学具有较强的理论性与系统性,概念抽象,公式繁多,条件严格。因此,学习中投入较多的精力是很自然的。针对本课程的特点,提出如下注意事项。

一、注重思想方法

任何基础学科的理论体系总是由基本概念、基础理论和基本方法组成。学习物理化学要把基本概念、理论模型、数理逻辑、物理意义、适用条件作为重点,特别是要明确如何提出问题和如何解决问题的思想方法。因此,物理化学的学习并不提倡死记硬背。在学习知识的同时,还要善于发现前人在解决问题过程中的创造性思维和创新思想方法,从中汲取营养。当然,任何知识的学习都不排除产生自己对问题的认识和提出新的见解。



二、注重数理逻辑

物理化学之所以称为一门基础理论课程,是因为多数情况下,它都从基本原理、基本概念和基本假设出发,经过严密的数理逻辑来推导和表达各种关系,得到有关公式和有实际意义的结论。因此,推理过程在讲究方法的灵活性的同时,还讲究思维的严密性,表达的准确性。这也是培育学生良好科学素养的重要途径。

三、注重公式、结论和定律的适用条件

物理化学课程中的定律以及多数经数理逻辑演绎出来的公式和结论,都有相应的限制条件和严格的使用条件。在应用中不能不顾条件成立与否而错误地使用。为避免错误,必须重视推理与推证的过程,注意过程中引入的限制条件。

四、注重习题的分析与解答

作习题是培养独立思考能力和巩固基础知识的重要环节,同时也是培养实践性和创新性的环节之一。通过解答习题可以加深对课程内容的理解,运用所掌握的理论工具来解决实际问题。长期的教学实践表明,只听课、读书而不演算习题,是不可能学好物理化学的。完成习题也不能只满足于答案的正确,更重要的是训练自己的分析能力,找到正确的理论依据和解决问题的思路。物理化学习题的解答,往往不止一种办法,因此要善于从不同角度去分析问题与解决问题。

五、注重思考和总结

子曰:“学而不思则罔”。读书重在思考,以求真正掌握知识的本质。物理化学的内容推理多,系统性强,前后联系紧密。为了达到理解和掌握的目的,一种有效的途径是亲自动手,完成从各阶段内容直至整体内容的归纳和总结,抓住重点,抓住基本思路、方法和要点,抓住章节之间、概念之间以及前后公式之间的联系,明了其来龙去脉。只有通过前后联系,反复思考,归纳比较,才能达到融会贯通、运用自如的境界。