

普通高等教育“十一五”规划教材

物理化学

PHYSICAL CHEMISTRY

张玉军 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”规划教材

物 理 化 学

Physical Chemistry

张玉军 主 编
闫向阳 杨喜平 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书全面而系统地介绍了物理化学的基本内容,全书包括:热力学第一定律及应用、热力学第二定律、多组分系统热力学与溶液、化学平衡热力学、相平衡热力学、基础化学反应动力学、复杂反应及特殊反应动力学、电解质溶液、电池电动势及极化现象、液体的表面现象、固体的表面现象、胶体及其制备、胶体的基本性质、胶体的稳定性与聚沉、乳状液、泡沫与气溶胶、高分子溶液与凝胶、统计热力学基础共17章。为了更符合轻工、食品类专业的培养要求,本书对胶体与界面部分的讲述较为全面。为方便学习,每章后配有习题,书后附有参考答案。本书叙述简明扼要,概念清楚,兼收讲授与自学的特点,适用性较强。

本书可作为高等院校化工、轻工、食品、生物、材料和环境等专业的教材,对农学、石油和纺织专业,也有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/张玉军主编. —北京:化学工业出版社,
2008.1

普通高等教育“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-01652-2

I. 物… II. 张… 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(2007)第188748号

责任编辑:宋林青

装帧设计:史利平

责任校对:李林

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张27½ 字数706千字 2008年4月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.80元

版权所有 违者必究

本书编写人员名单

主 编 张玉军

副 主 编 闫向阳 杨喜平

编写人员 (按姓氏笔画排序)

尹春玲 刘建平 闫向阳

李文明 杨喜平 杨新丽

张玉军 徐三魁 曹晓雨

前 言

物理化学是化学、化工、轻工、食品、生物、材料、环境等专业的一门重要的基础课。本书主要内容是参照这些专业的教学大纲要求及我国量与单位的国家标准编写的。在编写过程中,参阅了部分国内外各种类型《物理化学》、《物理化学与胶体化学》、《胶体化学》教材,以求博取众家之长。本书适用于70~110学时的理论课教学要求,使用时可按专业需要自行取舍教材内容。

本书在内容安排上,根据学科发展和面向21世纪教学改革的要求,在注重化学热力学的基础上,适当加强了化学动力学、表面化学、胶体化学的内容,选材上力求反映本学科的现代发展水平。本书内容分为三个层次:第一层次是教学基本要求的层次;第二层次是深入提高的内容,用“*”标出,供教学中选用;第三层次是拓宽知识面的内容,用“**”标出,供学生阅读参考。

在内容阐述方面,第一,深入浅出,简练清晰;第二,广泛联系化工、轻工、食品、生物、材料等专业的实际要求,同时又保证本学科的科学性、系统性和完整性。

本书还具有便于学生自学的特点,经验证明,在学生课前自学的基础上提纲挈领重点讲授,收效较好。作者认为,凡学生能看懂的内容,只需总结理顺,分清主次,明确其来龙去脉,再辅之以习题和讨论予以巩固,能收到较佳的教学效果,这一方面有利于提高学生自学和独立思考问题的能力,同时也可精简讲课学时,减轻学生课内负担,给学生更多的学习主动性。书末列出了一些参考文献可供读者选读。

本书由热力学篇、动力学篇、电化学篇、界面篇、胶体篇、统计篇6个部分组成。张玉军任主编,闫向阳、杨喜平任副主编。杨喜平编写第1章,第2章;刘建平编写第3章;杨新丽、闫向阳编写第4章,第5章;闫向阳、杨新丽编写第6章,第7章;曹晓雨、张玉军编写第8章,第9章;尹春玲、张玉军编写第10章,第11章;徐三魁、曹晓雨、张玉军编写第12章,第13章,第14章;李文明(河南农业大学)、张玉军编写第15章,第16章,第17章,附录。本书由张玉军制定编写大纲,初稿由张玉军、闫向阳、杨喜平负责修改,最后由张玉军统读定稿。

在本书编写过程中,得到了河南工业大学、河南农业大学等校有关领导和教务部门的大力支持,在此表示衷心感谢。

因编者水平有限,书中疏漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

张玉军

2007.10 于郑州

本书所用符号名称一览表

1. 物理量符号名称

A	化学反应亲和势, 指前因子, 亥姆霍兹函数
a	活度
B	任意物质, 溶质, 二组分系统中任一组分
C	热容
C_p	等压热容
C_V	等容热容
$C_{p,m}$	等压摩尔热容
$C_{V,m}$	等容摩尔热容
D	光密度
c	物质的量浓度, 光速
d	直径
E	能量, 电动势
e	自然对数的底, 平衡, 电子
F	法拉第常数
f	自由度, 逸度, 力
G	吉布斯函数, 电导
g	重力加速度
H	焓
h	高度, 普朗克常数
I	转动惯量, 电流强度, 离子强度, 透射光强度
K	平衡常数, 独立组分数
k	玻耳兹曼常数, 反应速率常数
M	摩尔质量
M_r	相对分子量
b_B	物质 B 的质量摩尔浓度
N	系统中的分子数
L	阿伏加德罗常数
n	物质的量, 反应级数
Q	热量, 电量
p	压力
R	标准气体常数, 电阻
r	半径, 反应速率
S	熵, 物种数
T	热力学温度
t	时间

$t_{1/2}$	半衰期
t_B	离子 B 的迁移数
U	热力学能, 淌度
V	体积
$V_m(B)$	物质 B 的摩尔体积
$V_{B,m}$	物质 B 的偏摩尔体积
W	功, 几率, 微观状态数
w_B	物质 B 的质量分数
x_B	物质 B 的物质的量分数或物质 B 的摩尔分数
γ	$C_{p,m}/C_{V,m}$ 之比值, 活度系数
Γ	吸附量
δ	非状态函数的微小变化量, 化学位移
Δ	状态函数的变化量
ζ	电动电势
η	热机效率, 黏度
ϵ	介电常数, 能量
θ	接触角
κ	电导率
λ	波长
Λ	摩尔电导率
μ	化学势, 折合质量, 偶极矩
ν	振动频率
ν_B	化学反应的计量系数
ξ	反应进度
π	渗透压, 表面压
ρ	密度, 电阻率, 几率密度
Φ	相数, 量子效率
φ	电极电势
ω	角速度
ψ	表面电势

2. 常用的上、下标及其他有关符号名称

$\ominus$	标准态
*	纯物质
∞	无限稀释, 饱和
b	沸腾
c	燃烧, 临界
f	生成, 凝固
g	气态
l	液态
s	固态, 秒
mol	摩尔

e	元电荷
r	化学反应
aq	水溶液
fus	熔化
sln	溶液
sub	升华
vap	蒸发
±	离子平均
≠	活化络合物或过渡状态
Π	连乘号
Σ	加和号
exp	指数函数

目 录

热 力 学 篇

第1章 热力学第一定律及应用	1
1.1 热力学方法及特点	1
1.2 热力学基本概念	2
1.2.1 系统与环境	2
1.2.2 系统的宏观性质	2
1.2.3 相的定义	2
1.2.4 系统的状态和状态函数	2
1.2.5 偏微分和全微分在描述系统状态变化上的应用	3
1.2.6 热力学平衡态	3
1.2.7 系统的变化过程与途径	4
1.2.8 热和功	4
1.3 热力学第一定律	5
1.3.1 能量守恒原理——热力学第一定律	5
1.3.2 热力学能	6
1.3.3 热力学第一定律的数学表达式	6
1.4 可逆过程与可逆体积功	7
1.4.1 功与过程	7
1.4.2 可逆过程与不可逆过程	7
1.5 热与过程	9
1.5.1 等容过程热 Q_V	9
1.5.2 等压过程热 Q_p 与焓	10
1.5.3 热容	10
1.5.4 热容与温度的关系	11
1.6 理想气体热力学	12
1.6.1 焦耳实验	12
1.6.2 理想气体的 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系	14
1.6.3 理想气体的绝热过程和绝热过程功	16
1.6.4 理想气体单纯 pVT 变化 ΔU 、 ΔH 的计算	18
1.7 相变过程热力学	20
1.7.1 相变热及相变化的 ΔH	20
1.7.2 相变化过程的体积功	21
1.7.3 相变化过程的 ΔU	21
1.8 热化学	22
1.8.1 化学反应热效应	22
1.8.2 化学反应等压热效应和等容热效应	22

1.8.3 标准摩尔反应热	23
1.8.4 热化学方程式	25
1.8.5 赫斯定律	25
1.8.6 反应热的计算	26
1.8.7 反应热(焓)与温度的关系——基尔霍夫定律	28
习题	33
第2章 热力学第二定律	36
2.1 自发过程的特点与热力学第二定律	36
2.1.1 自发过程的方向和限度	36
2.1.2 热力学第二定律	37
2.2 熵及熵增原理	38
2.2.1 卡诺循环与卡诺定理	38
2.2.2 可逆过程的热温商——熵函数的引出	40
2.2.3 不可逆过程的热温商	42
2.2.4 热力学第二定律的数学表达式	42
2.2.5 熵增原理与熵判据	43
2.2.6 熵变的计算	43
2.3 化学反应的熵变	49
2.3.1 热力学第三定律	50
2.3.2 物质的规定摩尔熵和标准摩尔熵	50
2.3.3 化学反应熵变的计算	50
2.4 熵的物理意义简介	51
2.5 亥姆霍兹函数与吉布斯函数	52
2.5.1 热力学第一定律和热力学第二定律的联合表达式	52
2.5.2 亥姆霍兹函数(A)及判据	52
2.5.3 吉布斯函数(G)及判据	53
2.6 热力学的一些重要关系式	54
2.6.1 五个热力学函数之间的关系	54
2.6.2 热力学基本关系式	54
2.6.3 对应系数关系式	55
2.6.4 麦克斯韦(Maxwell)关系式	55
2.7 ΔG 的计算	57
2.7.1 简单变化过程 ΔG 的计算	57
2.7.2 相变过程 ΔG 的计算	58
2.7.3 化学变化过程中的 ΔG 的计算	59
2.7.4 ΔG 随温度 T 的变化	60
习题	60
第3章 多组分系统热力学与溶液	63
3.1 混合物和溶液	63
3.1.1 混合物和溶液的分类	63
3.1.2 溶液组成的表示方法	63
3.2 偏摩尔量	64

3.2.1	偏摩尔量的定义	65
3.2.2	偏摩尔量的集合公式	66
3.2.3	吉布斯-杜亥姆方程	67
3.2.4	偏摩尔量的测定	67
3.2.5	偏摩尔量之间的函数关系	68
3.3	化学势	68
3.3.1	化学势的定义	68
3.3.2	多组分成组成可变系统的热力学基本关系式	69
3.3.3	化学势判据	70
3.4	气体的化学势与标准态	72
3.4.1	理想气体的化学势	72
3.4.2	实际气体的化学势	73
3.5	溶液中各组分的化学势	74
3.5.1	稀溶液中两个经验定律	74
3.5.2	理想溶液中各组分的化学势	76
3.5.3	稀溶液中各组分的化学势	78
3.5.4	理想溶液的通性	80
3.5.5*	非理想溶液中各组分的化学势	81
3.6	稀溶液的依数性	84
3.6.1	蒸气压降低	84
3.6.2	凝固点降低	84
3.6.3	沸点升高	85
3.6.4	渗透压	86
3.7	分配定律及其应用	88
3.7.1	分配定律	88
3.7.2	分配定律的应用——萃取	89
	习题	90
第4章	化学平衡热力学	92
4.1	化学平衡热力学原理	92
4.1.1	化学反应的方向和限度	92
4.1.2	化学反应的摩尔吉布斯函数变	92
4.1.3	化学反应的平衡条件	93
4.2	化学反应的等温方程式和标准平衡常数	93
4.2.1	化学反应的等温方程式	93
4.2.2	标准平衡常数	94
4.2.3	化学反应方向和限度的判断	95
4.3	平衡常数的各种表示方式	96
4.3.1	理想气体反应的平衡常数	96
4.3.2	实际气体反应的平衡常数	98
4.3.3	理想溶液反应的平衡常数	99
4.3.4	稀溶液反应的平衡常数	99
4.3.5	非理想溶液反应的平衡常数	99

4.3.6	多相反应的平衡常数	100
4.4	平衡常数的热力学计算	100
4.4.1	由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算平衡常数	101
4.4.2	利用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 数值计算平衡常数	102
4.4.3	利用几个有关化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值计算平衡常数	102
4.5	平衡常数的实验测定及平衡组成的计算	103
4.5.1	平衡常数的实验测定	103
4.5.2	平衡转化率的计算	104
4.5.3	平衡组成的计算	105
4.6	温度对平衡常数的影响	106
4.7	其他可控条件对化学平衡的影响	109
4.7.1	压力对平衡的影响	109
4.7.2	惰性气体对化学平衡的影响	111
4.7.3	原料比对化学平衡的影响	112
4.8*	同时反应的化学平衡和耦合反应的化学平衡	112
4.8.1	同时反应的化学平衡	112
4.8.2	耦合反应的化学平衡	113
	习题	115
第5章	相平衡的热力学	118
5.1	基本概念	118
5.1.1	相与相数	118
5.1.2	物种数和(独立)组分数	118
5.1.3	自由度	119
5.1.4	相律	119
5.2	单组分系统的相图	120
5.2.1	水的相图	121
5.2.2	克拉贝龙-克劳修斯方程	122
5.3	二组分气-液平衡系统的相图	124
5.3.1	二组分液态完全互溶的理想溶液系统的蒸气压-组成图	124
5.3.2	二组分液态完全互溶的理想溶液系统的沸点-组成图	125
5.3.3	杠杆规则	125
5.3.4	二组分液态完全互溶非理想溶液系统的蒸气压-组成相图和沸点-组成相图 ...	125
5.3.5	精馏原理	127
5.3.6	完全不互溶的液体系统——水蒸气蒸馏原理	128
5.4	二组分液-液平衡系统的相图	129
5.4.1	具有最高临界溶解温度的系统	130
5.4.2	具有最低临界溶解温度的系统	130
5.4.3	同时具有两种临界溶解度的系统	130
5.5	二组分液-固平衡系统的相图	131
5.5.1	生成简单低共熔物的系统	131
5.5.2	生成化合物的二组分系统	131
5.5.3	二组分系统部分互溶的固熔体相图	132

5.6 三组分系统的相图	133
5.6.1 三组分系统的组成表示方法	133
5.6.2 部分互溶三液体系统	134
习题	135

动力学篇

第6章 基础化学反应动力学	137
6.1 反应速率与反应机理	137
6.1.1 化学反应速率的定义	137
6.1.2 反应机理	138
6.1.3 反应速率的测定	139
6.2 化学反应速率方程	139
6.2.1 速率方程	139
6.2.2 反应级数	140
6.2.3 速率常数	141
6.3 反应速率方程的积分式	141
6.3.1 零级反应	141
6.3.2 一级反应	141
6.3.3 二级反应	142
6.3.4 n 级反应	144
6.3.5 用分压表示的速率方程	144
6.4 反应级数与速率常数的确定	145
6.4.1 积分法	145
6.4.2 微分法	145
6.5 温度对反应速率的影响	148
6.5.1 范特荷夫规则	149
6.5.2 阿仑尼乌斯公式	149
6.6 化学反应的活化能	150
6.6.1 活化能的物理意义	150
6.6.2 活化能确定	151
6.6.3 求反应的最适宜温度	153
6.7 化学反应速率理论	154
6.7.1 简单碰撞理论	155
6.7.2 过渡状态理论	157
习题	160
第7章 复杂反应及特殊反应动力学	163
7.1 典型复杂反应	163
7.1.1 对峙反应	163
7.1.2 平行反应	164
7.1.3 连串反应	165
7.2 复杂反应速率的近似处理法	166

7.2.1 选取速率控制步骤法	167
7.2.2 稳态近似法	167
7.2.3 平衡态近似法	168
7.3 链反应	171
7.3.1 直链反应的特征及速率方程	172
7.3.2 链爆炸与链爆炸反应界限	173
7.4* 溶液中的反应动力学	175
7.4.1 溶剂与反应组分无明显相互作用的情况	175
7.4.2 溶剂与反应组分有明显相互作用的情况	176
7.4.3* 溶液中快速反应的处理方法——弛豫法	177
7.5* 光化学反应动力学	178
7.5.1 光化学反应的基本定律	179
7.5.2 光化学反应机理及速率方程	180
7.5.3 激光化学反应简介	181
7.6 催化反应	181
7.6.1 催化作用	181
7.6.2 均相催化反应	183
7.6.3 多相催化反应	185
7.7* 酶催化反应动力学	186
7.7.1 酶催化反应的特点	186
7.7.2 酶催化反应动力学	187
7.7.3 温度和 pH 对酶催化反应速率的影响	188
7.7.4 酶催化反应的应用和模拟	188
7.8** 现代化学动力学研究技术	189
7.8.1 快速混合技术	189
7.8.2 闪光光解技术	189
7.8.3 分子束交叉技术	189
7.8.4 飞秒化学	190
7.9** 化学振荡	190
习题	192

电 化 学 篇

第 8 章 电解质溶液	194
8.1 导体的分类	194
8.1.1 电子导体	194
8.1.2 离子导体	194
8.2 电解质溶液的导电性能	194
8.2.1 电解质溶液的导电机理	194
8.2.2 法拉第电解定律	195
8.3 离子的电迁移现象与迁移数	195
8.3.1 离子的电迁移现象	195

8.3.2	离子的迁移数	196
8.3.3	迁移数的测定方法	199
8.4	电导、电导率和摩尔电导率	201
8.4.1	定义	201
8.4.2	电解质溶液电导的测定	202
8.4.3	电导率、摩尔电导率与浓度的关系	203
8.4.4	离子独立运动定律和离子电导	204
8.5	电导测定的应用	207
8.5.1	弱电解质电离平衡常数测定	207
8.5.2	水的纯度测定	208
8.5.3	难溶盐的溶解度测定	209
8.5.4	电导滴定	209
8.6	强电解质溶液的活度及活度系数	210
8.6.1	溶液中电解质的平均活度和平均活度系数	210
8.6.2	离子强度	213
8.7*	强电解质溶液理论	213
8.7.1	离子氛模型	213
8.7.2	德拜-休格尔极限公式	213
8.7.3	昂萨格 (Onsager) 理论	215
习题		215
第9章	电池电动势及极化现象	217
9.1	可逆电池	217
9.1.1	原电池	217
9.1.2	可逆电池与不可逆电池	217
9.1.3	电动势的测定	218
9.1.4	电池的书面表达方法	219
9.2	电极电势及可逆电极的种类	220
9.2.1	电极电势的产生	220
9.2.2	电极电势与标准氢电极	221
9.2.3	标准电极电势	221
9.2.4	可逆电极种类	223
9.3	可逆电池热力学	224
9.3.1	可逆电池电动势与电池反应的吉布斯函数的关系	224
9.3.2	由电动势的温度系数计算电池反应的熵变	224
9.3.3	由电池电动势及电动势的温度系数计算电池反应的焓变	225
9.3.4	计算可逆电池放电时反应过程的热效应	225
9.3.5	可逆电池的基本方程——能斯特方程	226
9.4	液体接界电势与浓差电池	227
9.4.1	液体接界电势	227
9.4.2	浓差电池	228
9.4.3	消除液体接界电势的方法	230
9.5	电动势的测定应用	230

9.5.1 pH 值的测定	230
9.5.2 平衡常数及溶度积的测定	231
9.5.3 电势滴定	232
9.6* 不可逆电极过程	233
9.6.1 分解电压	233
9.6.2 极化现象和超电势	234
9.6.3 极谱分析原理	236
9.7** 化学电源	238
9.7.1 一次电池	238
9.7.2 二次电池	238
9.7.3 燃料电池	239
习题	239

界 面 篇

第 10 章 液体的表面现象	241
10.1 表面吉布斯函数与表面张力	241
10.1.1 表面功与表面吉布斯函数	241
10.1.2 表面张力	242
10.1.3 影响表面张力的因素	243
10.1.4 分散度与比表面	243
10.2 弯曲液面的特性	244
10.2.1 弯曲液面的附加压力	244
10.2.2 毛细现象	245
10.3 开尔文方程	246
10.3.1 微小液滴的饱和蒸气压	246
10.3.2 亚稳定状态和新相生成	248
10.4 溶液表面的吸附	248
10.4.1 表面张力与溶液浓度的关系	248
10.4.2 溶液表面的吸附与吉布斯吸附等温式	250
10.5* 表面膜	251
10.5.1 不溶物单分子膜	251
10.5.2 表面压与膜天平	252
10.5.3 表面膜的状态	252
10.5.4 表面膜的应用	254
10.5.5 生物膜	255
10.6 表面活性剂溶液系统	255
10.6.1 表面活性剂的结构与分类	255
10.6.2 表面活性剂的 HLB 值	255
10.6.3 表面活性剂溶液中的胶束化作用	257
10.6.4* 胶束的应用——增溶作用	258
10.6.5* 液晶	261

习题	262
第 11 章 固体的表面现象	264
11.1* 固体表面的特征	264
11.1.1 固体表面的不均匀性	264
11.1.2 固体的表面能	265
11.2 润湿现象	266
11.2.1 润湿现象的分类	266
11.2.2 接触角与润湿方程	267
11.3 固体表面对气体的吸附	268
11.3.1 物理吸附	268
11.3.2 化学吸附	269
11.3.3 吸附曲线	270
11.3.4 吸附热	271
11.3.5 吸附等温经验式	271
11.4 单分子层吸附理论	272
11.4.1 朗格缪尔吸附等温方程式	272
11.4.2 朗格缪尔吸附等温方程式的应用	273
11.4.3 解离吸附	274
11.4.4 混合吸附	274
11.5* 多分子层吸附理论	275
11.5.1 BET 吸附等温方程式	275
11.5.2 BET 方程的性质及应用	278
11.6 固液界面吸附	280
11.6.1 固体自稀溶液中吸附	280
11.6.2 固体自浓溶液中吸附	282
11.6.3 影响固体自非电解质溶液吸附的因素	284
11.6.4 固体自电解质溶液中吸附	285
11.7* 固体吸附剂及应用	286
11.7.1 活性炭	286
11.7.2 硅胶	286
11.7.3 活性氧化铝	286
11.7.4 分子筛	287
11.7.5 离子交换剂	287
11.7.6 色谱法	287
习题	288

胶 体 篇

第 12 章 胶体及其制备	290
12.1 胶体化学概述	290
12.1.1 胶体化学的研究内容	290
12.1.2 胶体化学的发展简史	291