

湖南大学化学化工学院 组编
蔡炳新 主编

基础物理化学

·上册·

国家工科化学基础课程教学基地

湖南大学

化学主干课程系列教材

①



科学出版社

国家工科化学基础课程教学基地
(湖南大学)化学主干课程系列教材之一

基础物理化学

(上册)

湖南大学化学化工学院 组编

蔡炳新 主编

胡瑶村 刘跃龙 肖晓明 编著

科学出版社

2001

内 容 简 介

《国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材》是以较强的理科力量为支撑,突破化学基础课程教学体系中理工分离的传统,实现了理工融合。融合后的教材体系以物理化学为先导,使化学化工大厦建立在坚实的理论基础上,形成了新的教材框架。本套教材的基本框架和上课顺序为:《基础物理化学(上)》、《基础物理化学(下)》、《无机化学》、《分析化学》、《有机化学》、《基础化学实验》配合理论课学习,贯穿始终。

本书为《国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材》之一。全书共 11 章,包括化学中的一些基本量与气体,热力学概念、热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、多组分系统的组分性质与混合性质、相平衡、化学平衡、酸碱理论和电解质离子的电迁性质、电化学基础知识及其应用、化学动力学基础、界面现象与分散系统。本书每章前有内容提要,后有小结和习题,并摘编了一些有趣的阅读材料,以尽可能地提高读者的学习兴趣和效率。

本书可作为高等理工和师范院校化学、应用化学、化工、材料、生物、环境等专业的教材,也可供相关技术人员和自学者阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

基础物理化学(上册)/蔡炳新主编. -北京:科学出版社,2001

(国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材之一/
湖南大学化学化工学院组编)

ISBN 7-03-009413-1

I. 基… II. 蔡… 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(2001)第 25120 号

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>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001 年 8 月 第 一 版 开本:720×1000 1/16

2001 年 8 月第一次印刷 印张:39

印数:1—4 000 字数:731 000

定价:46.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

国家工科化学基础课程教学基地
(湖南大学)化学主干课程系列教材
编写委员会

主任委员 俞汝勤

副主任委员 王柯敏 郭灿城 旷亚非 张季爽

委 员 (以姓氏笔画为序)

毛友安 申 成 何凤姣 张正奇

陈贻文 陈新斌 肖晓明 林辉祥

胡瑶村 高孝恢 高倩蕾 蔡炳新

总 序

化学学科的发展经历了若干个世纪。从 17 世纪中叶波义耳(Boyle R.)确定化学为一门科学,到 19 世纪中叶原子-分子说的建立,四大化学分支——无机化学、分析化学、有机化学、物理化学相继形成,近代化学的框架基本定型。19 世纪末叶,物理学的一些重大发现对化学产生了深刻影响。正如唐敖庆先生为曹阳所著《量子化学引论》序言中所指出的那样,化学学科正处于从描述性向推理性、从定性向定量、从宏观状态的研究向微观结构理论研究的变革之中。在世纪之初,我们可以看到,这一变革虽然还不能说已经完结,但由经典的近代化学转变为现代化学的过程已经完成,现代化学的微观与定量模式已逐步成型。这一发展背景,为 21 世纪初的化学基础课程体系设计提出了如何适应化学学科的发展和时代的要求而调整化学教学内容与方法的课题。

前面说到的现代化学的发展实际上主要是 20 世纪的事,而现在的基础化学教学,则大体上仍然是以在 20 世纪以前即已形成的包括四大化学分支的近代化学为框架构建的。它模拟了各个化学分支的形成过程顺序。这种教学传统在化学教育中似乎已成为不可更改的程式。但教学大纲不断膨胀,新的内容不断增加,更多的数学、计算机、化学工程等方面的新知识也必须补充。即使从教学时数的要求来说,也不能不考虑在化学教学体系与方法上作必要的调整。对近代化学的发展作出过重要贡献的有机分析化学家李比希(Liebig J.)在看到当时化学迅速发展形势时曾说过这样一段话:“化学正在异常迅速地取得成就,而希望赶上它的化学家则处于不断的脱毛状态。不适于飞翔的羽毛从翅膀上脱落下来,而代之以新生的羽毛,这样飞起来就更有力量,更轻快。”李比希讲的话,可以说是化学完成近代化学的发展阶段迈向现代化学的转折前夕的一个写照。今天,我们在化学教育方面也面临一个“脱毛”的问题。

现代化学的一个重要特征是从定性走向定量化。化学定量化的源头大概可以追溯到 18 世纪后半叶里希特(Richter J.)的工作。他首先提出“化学计算”这样的概念。里希特是康德(Kant I.)的学生。康德有一句名言:“在自然科学的各门分支中,只有那些能以数学表述的分支才是真正的科学。”现代化学的定量化进程,可以从它应用的数学工具的不断加深

明显看出。现代化学教育必须充分考虑这一背景,必须加强数理基础。

新推出的化学基础课程体系,充分考虑了学科发展趋势与学生学习时数等方面的情况,试图将化学基础课程体系构建在现代化学的微观与定量框架之上。为省出学时让学生学习更多的包括化学以外的新知识,使知识—能力—素质协调发展,尽量消除了原有教学体系中同一概念的低水平反复重复。充分利用中学化学教学为学生提供的感性知识作起点,通过初期的部分实验课程对这些基础知识进行温习与巩固。在大学物理与高等数学这些学习现代化学必不可少的前修课程进行到一定阶段,不让学生的数理基础由于间隔时间过长而淡忘,不失时机地于二、三学期先行开设物理化学与结构化学。然后在较高的微观与定量基础上,学习无机化学、分析化学、有机化学等课程。既可及时运用数理知识,加强化学与数理知识的紧密衔接,又能较早构建化学的理论基础,使基本的化学原理在后续课程中进一步巩固、应用和提高。加强结构—性质—制备—应用之间的紧密联系,尽量以微观与定量层次阐明化学现象的本质。

采用这种较新的思路与体系,突破四大化学的壁垒,对化学课程进行整体设计和整体优化,对教学内容进行精简、重组、优化与更新形成新的基础化学系列教材。从我们4年来的试点实践来看,改革方案和教材是基本可行的。期望这套理工通用的系列新教材能起抛砖引玉的作用。我们期待能有更多的化学教育界同仁一道来推进化学基础教学改革工作,并取得新的突破。

俞汝勤

2001年2月于长沙

出版说明

为适应我国科学技术和经济的快速发展,培养 21 世纪需要的高素质复合型人才,我们积极承担了教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”、“国家工科化学基础课程教学基地”建设和湖南省重点课题“面向 21 世纪化学主干课程教材体系和内容改革与实践”等项目的研究工作。经过多年的教学改革与实践,构建了适合我国国情和未来需要的课程体系、教材体系和教学内容。

根据化学发展既高度综合又高度分化的特点,对化学基础课程和教材体系进行整体设计和优化,对教材内容进行了精简、重组、优化和更新,构建了以化学实验为支柱,以化学基本原理为基础的课程和教材新体系。即将原来的四大化学实验合并为基础化学实验,作为一门独立的课程,分三个阶段进行。第 1 学期开设化学基本操作实验,2~6 学期进行性质、反应、合成试验,第 6 学期开设综合实验。理论课程则突破四大化学的壁垒,将原分散在各教材中的化学基本原理集中起来,形成基础物理化学(含结构化学),并增加原子簇化学等新内容,作为化学系列教材的理论基础,于 2、3 学期开设。定性分析合到无机化学,与元素化学紧密结合,浑然一体;将各课程中的配位化学归并到无机化学,并增加溶剂化学、固体化学、材料化学、无机合成、金属有机化学和生物无机化学等新内容,于第 4 学期开设。分析化学将各种滴定分析方法合并为一章,并加强分离与提纯技术和新分析方法等新内容;将原来分散在各课程中的谱学集中到分析化学并予以加强,于 4、5 学期开设。有机化学按化合物元素的组成和键型重新组织章节,增加生物有机化学、有机合成方法和元素有机化学等新内容,在 5、6 学期开设。将物理化学中较艰深和前沿的内容组成现代物理化学于第 7 学期开设。各教材均精选经典,删除陈旧,减少重复,增加新知识、新理论,加强结构—性质—反应—应用之间的紧密联系,从微观层次统一说明化学现象的本质。

根据新的教材体系和内容,在化学教学指导委员会制订的“化学教学基本内容”的精神指导下,由湖南大学作主编单位,联合国防科技大学、太原理工大学、中南大学、长沙电力学院和湖南师范大学等学校,共同编写了理工通用的化学主干课程系列教材,包括:基础化学实验、基础物理化

学(上、下册)、无机化学、分析化学、有机化学共 6 册。其讲义经四届 15 个班试用,广泛征求师生意见并经屈松生教授、俞庆森教授、高盘良教授、周春山教授等校内外专家审稿,多次修改后定稿。该系列教材适用于各层次、各模式的理工科专业的基础化学教学。理科基础化学理论教学学时数为 416 左右(物理化学上册 100,下册 76,无机化学 60、分析化学 80、有机化学 100),实验 400 学时左右。工科各专业可根据专业方向、特点和需要选讲教材中的相关内容,对工科不作要求的章节都标注 * 记号。工科的理论授课学时为 264 左右,物理化学(含结构化学)112、无机化学 38、分析化学 50、有机化学 64 学时、实验 196 学时左右。各校可根据实际情况进行调整。

在本系列教材的出版过程中,得到科学出版社和各兄弟院校专家们的大力支持和帮助,在此一并致谢。

本系列教材是教学改革成果,在许多方面都带有研究性和探索性,难免有疏漏、错误和不妥之处,敬请广大师生和专家批评指正。

《国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材》

编写委员会

2000 年 2 月

前 言

考虑到原有化学教材部分内容陈旧落后,缺乏新知识、新理论,过多的重复,次要内容偏多,缺乏课程之间的联系与渗透,课程设置也不尽合理;科学迅速发展,知识整体“爆炸”,学生要学的课程太多,压力太大;为了加强基础、扩大知识面,使学生在知识、能力和素质三方面协调发展;授课学时明显减少等因素,有必要编写出符合科学发展和未来需要的新教材,以满足各种模式、不同层次教学的需要。

本教材体系根据整体优化的原则,对四大化学的教材内容进行必要的分化与重新组合。将原无机化学上册、分析化学及有机化学中有关物理化学基本原理的内容归并于《基础物理化学》(含结构化学),并增加超临界态、超强酸碱理论和原子簇化学等新内容;定性分析和配位化学集中在无机化学中讲授,同时增加溶剂化学、无机合成、固体和材料化学、生物无机等新内容;定量分析化学除原有内容外,加强分离与提纯技术和新分析方法等内容;将原分散在各课程中的谱学集中到分析化学中,并予以加强;有机化学按大类进行编排和讲授,增加生命有机和金属有机等新内容。物理化学中比较艰深和前沿的内容,如统计热力学、非平衡态与非线性化学、表面物理化学、材料结构化学、分子反应动态学、群论与量子化学、分子设计等构成《现代物理化学》,在高年级开设。

在新的课程和教材体系中,物理化学提前到二、三学期开课,与数、理紧密衔接,既可及时运用数理知识,又能较早构建化学的理论基石,在微观和定量的基础上,高起点、高水平地讲授无机、分析和有机化学等知识;还可以加强物理化学原理的应用,并予以巩固和提高。有利于结构、性质、制备与应用之间的紧密联系,从微观层次统一说明化学现象的本质。

《基础物理化学》是根据教育部化学教学指导委员会制订的化学专业和应用化学专业化学教学基本内容的要求,而编写的适应“面向 21 世纪课程”需要的新教材。

本书力求将国内外教材的精华结合起来,取长补短,编写适合我国国情和需要的教材。写作时,力图做到概念、原理清晰准确,特别重视概念、结论的物理意义、推理思路和思维方法,让学生学会用简单的物理模型分析问题。对于有些用较少的数学运算就能得到的结论,并不回避,通过严

格的数学推导,加强对学生进行数理分析的训练。对于那些较繁冗的数学推导和运算给予省略,直接给出结论及其物理意义。为了培养学生的科学思维 and 创新能力,在讲述科学发现时,适当地介绍科学发展的辩证过程、著名科学家的思维方法和功绩。注意以生产、生活和自然界的事例阐明科学原理和概念,及早渗入应用,理论联系实际。强调前后知识的衔接与呼应,以增强教材的条理性、系统性和逻辑性;注重避免同层次重复、增加新知识、新理论,以求体系新、内容精。

在写作风格上,力求文字规范、精练简明、形象生动、深入浅出、通俗易懂,富有启发性,是作者始终追求的目标。

为便于自学,每章前有内容提要,章后有小结,重点难点内容有典型例题,有助于学生进行概括与总结,深入理解各章基本内容。为加强对概念的理解,每章后附有具有新意、富有启发性的思考题、基础计算题与综合计算题,并附有科学家及其思想方法或科学展望。另外书后附有关键词索引,便于查询。

胡瑶村教授应邀撰写了第 4、5、8、9 章初稿;刘跃龙讲师撰写了第 1 章初稿;肖晓明教授撰写了第 11 章初稿;第 2、3、6、7、10 章、绪论,1 至 11 章内容提要与小结,科学家及其思想方法和科学展望由蔡炳新教授撰写,并任上册主编。张季爽教授撰写了第 12、13、15、17、18、19、20 章;第 14、16、21 章由申成教授撰写。张季爽教授编写 12~21 章科学家及其思想方法和科学展望,并担任主编。书中插图由张银莲老师描绘。

屈松生、俞庆森、高盘良、曹维良、方正、高倩蕾和刘其城等教授审阅了书稿。作者对他们所提出的宝贵意见表示衷心感谢。

作者特别感谢俞汝勤院士的支持和指导。科学出版社刘俊来和湖南大学出版社俞涛等先生为本书的出版付出了辛勤的劳动,谨致谢意。

书后所引用论文或著作对本书的编写给予了莫大的启示、支持和鼓舞,在此一并致谢。

本书的编排体系、内容取舍和深浅难易等方面都带有探索性,疏漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2001 年 2 月于长沙岳麓山

目 录

总序	i
出版说明	iii
前言	v
绪论	1
1 化学中的一些基本量与气体	5
1.1 分子、原子、基本粒子、元素	5
1.1.1 分子	5
1.1.2 原子	5
1.1.3 基本粒子	6
1.1.4 元素	6
1.2 化学中常用的基本量	6
1.2.1 原子质量和平均原子质量	6
1.2.2 相对原子质量	7
1.2.3 相对分子质量	7
1.2.4 物质的量及其单位——摩尔	7
1.2.5 摩尔质量	8
1.2.6 物质的量分数	9
1.3 物理量的表示及其运算	10
1.3.1 物理量	11
1.3.2 单位制	11
1.3.3 单位换算	12
1.4 理想气体的状态方程	12
1.4.1 理想气体状态方程	12
1.4.2 理想气体模型	14
1.4.3 气体普适常数 R 的测定	14
1.5 气体定律	15
1.5.1 道尔顿定律与分压力	15
1.5.2 阿马格定律与分体积	16
1.5.3 气体扩散定律	16

1.6 实际气体	17
1.6.1 实际气体的 pVT 性质	17
1.6.2 实际气体的液化	18
1.6.3 范德华方程	19
1.6.4 对比状态与压缩因子图	21
1.6.5 维里方程	23
1.7 超临界流体性质及其应用简述	24
小 结	25
思考题	25
习 题	26
科学家及其思想方法——原子论提出者道尔顿	27
2 热力学概论	30
2.1 热力学的基础与内容	30
2.1.1 基础	30
2.1.2 内容	30
2.2 热力学的方法和局限性	30
2.2.1 方法	30
2.2.2 局限性	31
2.3 化学热力学的任务	31
2.3.1 有关化学反应的问题	31
2.3.2 化学热力学的任务	31
2.4 热力学的基本概念	32
2.4.1 系统与环境	32
2.4.2 系统的种类	32
2.4.3 系统的性质	33
2.4.4 状态和状态函数	34
2.4.5 热力学标准态	35
2.4.6 热力学平衡	36
2.4.7 过程和途径	36
2.4.8 可逆过程	38
2.5 热力学系统的能量及能量传递形式	39
2.5.1 热和功	39
2.5.2 热力学能	40
2.6 热力学系统的体积功与可逆体积功	41

小 结	45
思考题	46
习 题	46
科学家及其思想方法——物理化学家范特霍夫	47
3 热力学第一定律及其应用	50
3.1 热力学第一定律	50
3.1.1 热力学第一定律的表述	50
3.1.2 热力学第一定律的数学式	50
3.2 热力学第一定律在单纯物理变化过程中的应用	51
3.2.1 定容、定压过程的热、功、热力学能、焓值计算	51
3.2.2 定温过程的热、功、热力学能、焓值计算	56
3.2.3 绝热过程的热、功、热力学能、焓值计算	58
3.2.4 向真空膨胀过程中的热、功、热力学能、焓的计算	65
3.2.5 相变过程的热、功、热力学能、焓的计算	66
3.3 卡诺循环	69
3.4 热力学第一定律在化学反应过程中的应用	73
3.4.1 有关化学反应的几个基本概念	73
3.4.2 定压或定容反应的热、功、焓、热力学能计算	75
3.4.3 标准摩尔生成焓与标准摩尔反应焓变计算	78
3.4.4 标准摩尔燃烧焓与标准摩尔反应焓计算	82
* 3.4.5 摩尔溶解焓与摩尔稀释焓变计算	83
* 3.4.6 离子在水溶液中的标准摩尔生成焓计算	85
3.4.7 基尔霍夫定律(化学反应焓与温度的关系)——高温下的反应焓 计算	86
3.4.8 绝热反应的最高温度计算	89
小 结	91
思考题	92
习 题	93
科学家及其思想方法——化学热力学奠基人吉布斯	96
4 热力学第二定律	98
4.1 自发变化的共同特征	98
4.2 热力学第二定律	100
4.3 卡诺定理	100
4.4 熵	101

4.4.1 熵函数的存在	102
4.4.2 熵变的表达	103
4.5 克劳修斯不等式和熵增加原理	104
4.5.1 不可逆循环的热温商之和	104
4.5.2 克劳修斯不等式	104
4.5.3 熵增加原理	105
4.5.4 熵判据式	106
4.6 熵变的计算及熵的物理意义	107
4.6.1 可逆过程的熵变	107
4.6.2 不可逆过程的熵变	110
4.6.3 熵的物理意义	113
4.7 亥姆霍兹能与吉布斯能	115
4.7.1 亥姆霍兹能及其判据式	115
4.7.2 吉布斯能及其判据式	117
4.7.3 ΔA 和 ΔG 的计算	118
4.8 热力学基本方程	120
4.8.1 热力学基本方程	120
4.8.2 吉布斯关系式	121
4.8.3 麦克斯韦关系式	122
4.8.4 吉布斯能随压力、温度的变化关系	123
4.9 热力学第三定律与规定摩尔熵	124
4.9.1 热力学第三定律	124
4.9.2 规定摩尔熵(S_m)	125
4.9.3 化学反应的熵变	126
4.10 偏摩尔量与化学势	127
4.10.1 偏摩尔体积	127
4.10.2 偏摩尔量	128
4.10.3 化学势	129
小 结	133
思考题	133
习 题	134
科学展望——热力学的研究	138
5 多组分系统的组分性质与混合性质	141
5.1 多组分系统的组成表示法	141

5.2 实际气体的逸度	143
5.2.1 纯理想气体的化学势	143
5.2.2 纯实际气体的化学势与逸度	144
5.2.3 逸度系数的求取	146
5.2.4 理想混合气体中某组分的化学势	149
5.2.5 实际混合气体中某组分的化学势与逸度	150
5.3 理想液态混合物	150
5.3.1 拉乌尔定律	150
5.3.2 理想液态混合物的定义	150
5.3.3 理想液态混合物中物质 B 的化学势	152
5.3.4 理想液态混合物(理想溶液)的通性	153
5.4 理想液态稀溶液中各组分的化学势	154
5.4.1 亨利定律	154
5.4.2 理想稀溶液的定义	155
5.4.3 理想稀溶液中各组分的化学势	156
5.4.4 分配定律	157
5.4.5 溶液结冰时溶剂的化学势	158
5.5 稀溶液的依数性	159
5.5.1 蒸气压降低	159
5.5.2 凝固点降低	159
5.5.3 沸点升高	162
5.5.4 渗透压	162
5.6 真实液态混合物与真实溶液	164
5.6.1 真实液态混合物中某组分的化学势与活度	164
5.6.2 真实溶液中某组分的化学势与活度	166
5.6.3 溶质的标准态	167
5.6.4 活度和活度系数的求取	168
* 5.7 超额函数	169
5.8 吉布斯-杜亥姆方程	170
5.8.1 吉布斯-杜亥姆方程	170
5.8.2 杜亥姆-马居耳公式	172
5.8.3 吉布斯-杜亥姆方程的应用	173
小 结	175
思考题	175

习 题	176
科学家及其思想方法——飞秒化学的先驱者泽伟尔	179
6 相平衡	181
6.1 几个基本概念	181
6.1.1 相与相数	181
6.1.2 物种数与组分数	182
6.1.3 自由度与自由度	184
6.2 相律及其作用	184
6.2.1 相平衡系统中总变量数	185
6.2.2 相平衡系统中独立方程式数	185
6.2.3 自由度(独立变数)	186
6.3 单组分系统的相平衡	188
6.3.1 克拉佩龙(Clapeyron)方程	188
6.3.2 单组分系统的一般相图	190
6.3.3 单组分为指定物质的系统的相图	191
6.4 双组分系统的相平衡	194
6.4.1 两组分液体系统的相图	195
6.4.2 两组分固-液系统的相图	207
* 6.5 三组分系统的相平衡	217
6.5.1 三组分系统的组成表示法及其特征	217
6.5.2 部分互溶的三组分液体系统的相图	218
6.5.3 三组分盐水系统相图	221
6.5.4 三元低共熔混合物系统相图	224
* 6.6 高级相变	225
小 结	227
思考题	228
习 题	229
科学家及其思想方法——化学反应动力学研究大师谢苗诺夫	232
7 化学平衡	234
7.1 化学反应的方向和限度	234
7.1.1 化学反应的可逆性和化学平衡	234
7.1.2 化学反应的平衡条件	235
7.1.3 各类反应的标准平衡常数及其特征	237
7.1.4 标准平衡常数的物理意义	245

7.1.5 化学反应定温式	246
7.2 平衡常数的获取与平衡组成的计算	248
7.2.1 平衡常数的直接测定	248
7.2.2 平衡常数的间接计算	248
7.2.3 平衡组成的计算	253
7.3 水的电离平衡与 pH 值	255
7.4 一元弱酸与一元弱碱的电离平衡	258
7.5 多元弱酸的电离平衡	260
7.6 共轭酸碱对平衡——缓冲溶液	262
7.7 盐类的水解平衡	265
7.7.1 弱酸与强碱生成的盐	265
7.7.2 弱碱与强酸生成的盐	268
7.7.3 弱酸与弱碱生成的盐	269
7.8 难溶电解质的溶解平衡	270
7.8.1 溶度积	270
7.8.2 由溶度积计算溶解度	272
7.8.3 溶度积规则	274
7.8.4 沉淀的转化	275
7.8.5 沉淀反应的应用	275
7.9 化学平衡移动	276
7.9.1 温度对化学平衡的影响	276
7.9.2 压力和惰性气体对化学平衡的影响	279
7.9.3 浓度对化学平衡的影响	283
7.9.4 化学平衡移动规律	290
7.10 与化学平衡相关的几个化学问题	291
7.10.1 化学反应不能进行到底的原因	291
7.10.2 同时化学平衡	293
7.10.3 反应的耦合	294
小 结	296
思考题	297
习 题	299
科学家及其思想方法——电离学说的创立者阿伦尼乌斯	304
8 酸碱理论和电解质离子的电迁性质	306
8.1 酸碱理论的新发展	306