

物理化学概念辨析

刘士荣 杨爱云编著

WULI HUAXUE
GAI NIAN BIANXI

高等学校理工科参考丛书

物理化学概念辨析

刘士荣 杨爱云编著

湖南科学技术出版社

高等学校理工科参考丛书

物理化学概念辨析

刘士荣 杨爱云编著

责任编辑：罗盛祖

*

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

*

1986年8月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：19.75 字数：448,000

印数：1—3,400

统一书号：13204·125 定价：3.15元

征订期号：湖南新书目86—2(39)

前 言

在我们多年的教学实践中，深感学好物理化学的关键在于准确而透彻地理解它所涉及的基本概念。这些基本概念，虽然在教材及教学参考书中有所阐述，但一般是比较原则和抽象的，学生难于理解。然而，目前尚未有研讨物理化学基本概念的专著。有鉴于此，我们在总结教学经验、查阅大量国内外专著和论文的基础上，独辟蹊径，编著了《物理化学概念辨析》一书。

全书重点讨论的基本概念有350多个，另包括了300多个辅助概念。在阐述每一个概念时，给出了明确的定义，系统、简明地对定义进行了解释，并将各书中对同一概念的不同说法进行了归纳和比较，纠正了某些不妥之处，这样既有助于读者对概念的理解，又能澄清某些模糊认识。

为了帮助读者准确掌握各个基本概念，在论述中，一般都说明定律、规则的使用范围，强调了那些易误解或易忽略的问题，指出了注意之点。

对于基本公式，本书着重阐明其物理意义，突出公式的应用条件，扬去了冗长的数学推导。

书中所使用的计量单位名称、定义、符号和换算关系均采用1982年国家标准局发布的15项国家标准，即GB 3100，GB3101，GB3102.1—13

本书初稿承蒙中南工业大学李世丰教授审阅、指导；书稿完成之后，武汉大学屈松生教授在百忙中进行了审查，并为本书作序；全书最后由湖南师大康衡教授仔细审阅定稿。在编写过程中，得到了万洪文、郭灿成、胡云楚等同志的帮助，在此，特致谢忱！

本书第一、四部分由刘士荣执笔，第二、三部分由杨爱云执笔。概念辨析是一项十分严谨的科学工作，书中欠妥和错误之处，竭诚希望同行及读者斧正！

编者

1985.9.

序

物理化学是化学科学的重要基础之一。由于学科之间的互相渗透和交叉，物理化学的基本规律对化学、生物、化工、冶炼、地矿、医药、农业、材料等方面的工作者是一种很有用的知识。

物理化学各个领域的近期发展日新月异。物理化学教材内容越来越多，难度越来越大。对初学者来说，要学好这门课程，单凭听讲和阅读教科书是难于很好地掌握的。为了培养学生正确地思考问题和独立地解决问题的能力，使他们学到那些教师无法在课堂上传授的知识，激发他们努力学习的志趣，就需要有较之传统教材更富有启发性、更易于领会、更与实际相结合的教学参考书作为学生的课外读物。

在物理化学的教学上，不能只用简略的数学公式或文字定义直接教学生。许多重要概念的形成，都经过了大量的实验和曲折的推理过程。要让学生能从其中体会到问题是怎样提出的和怎样解决的，从而使他们经常处在一种积极的学习状态。

《物理化学概念辨析》的出版，对读者掌握物理化学基本概念无疑会有帮助，并能启发他们有效地应用这些概念去解决实际问题。它无论对于教和学都能起到一定作用，会在今后的物理化学教改上产生积极的影响。我对本书的出版表示庆贺！

屈松生

1985.6。

目 录

第一部分 化学热力学	(1)
§ 1-1 化学热力学	(1)
§ 1-2 热力学基本定律	(3)
1-2-1 热力学第零定律	(3)
1-2-2 热力学第一定律 (1)	(4)
1-2-3 热力学第二定律 (1)	(6)
1-2-4 热力学第三定律 (1)	(8)
§ 1-3 热力学体系和热力学函数	(8)
1-3-1 体系·环境	(9)
1-3-2 状态·状态性质·状态公理	(10)
1-3-3 状态函数	(12)
1-3-4 热力学平衡	(13)
§ 1-4 功、热量和热力学过程	(15)
1-4-1 功·热量	(15)
1-4-2 热力学过程·途径	(19)
1-4-3 等温过程·等压过程·等容过程	(20)
1-4-4 准静态过程	(21)
1-4-5 可逆过程·不可逆过程	(23)
§ 1-5 内能和焓	(25)
1-5-1 内能	(26)
1-5-2 热力学第一定律 (2)	(28)
1-5-3 焓	(29)
1-5-4 热容·比热容	(31)
1-5-5 定压摩尔热容·定容摩尔热容	(33)
1-5-6 绝热过程·多方过程	(36)
1-5-7 节流膨胀·焦耳-汤姆逊效应	(38)
§ 1-6 热化学	(43)
1-6-1 热效应	(43)

1-6-2	摩尔等压反应热效应·摩尔等容反应热效应	(44)
1-6-3	反应进度	(47)
1-6-4	热化学方程式	(50)
1-6-5	盖斯定律	(52)
1-6-6	标准状态 (1)	(54)
1-6-7	生成热·标准生成热	(56)
1-6-8	燃烧热·标准燃烧热	(58)
1-6-9	基尔霍夫定律	(60)
1-6-10	离子生成热	(62)
1-6-11	溶解热·积分溶解热·微分溶解热	(63)
1-6-12	稀释热·积分稀释热·微分稀释热	(65)
1-6-13	中和热	(67)
1-6-14	摩尔相变热	(68)
1-6-15	混和热	(70)
1-6-16	绝热反应	(70)
§ 1-7	卡诺循环	(72)
1-7-1	循环过程	(72)
1-7-2	卡诺循环	(73)
1-7-3	卡诺效率	(75)
1-7-4	卡诺定理	(77)
1-7-5	热力学第二定律 (2)	(78)
1-7-6	温度·温标·热力学温标	(80)
§ 1-8	熵	(83)
1-8-1	克劳修斯原理	(84)
1-8-2	熵	(86)
1-8-3	克劳修斯不等式	(89)
1-8-4	自发过程·自发性过程	(93)
1-8-5	熵判据	(96)
1-8-6	熵增加原理	(99)
1-8-7	等熵过程	(100)
§ 1-9	亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	(101)

1-9-1	亥姆霍兹自由能·亥姆霍兹自由能判据	(101)
1-9-2	吉布斯自由能·吉布斯自由能判据	(105)
1-9-3	特性函数	(107)
1-9-4	标准生成吉布斯自由能	(110)
§ 1-10	热力学第三定律	(113)
1-10-1	能斯特热定理	(114)
1-10-2	热力学第三定律 (2)	(117)
1-10-3	规定熵·标准摩尔熵	(129)
§ 1-11	热力学基本关系式	(121)
1-11-1	热力学基本方程	(121)
1-11-2	麦克斯韦关系式	(125)
1-11-3	对应系数关系式	(127)
1-11-4	吉布斯-亥姆霍兹方程	(130)
§ 1-12	偏摩尔量	(133)
1-12-1	偏摩尔量	(134)
1-12-2	偏摩尔量集合公式	(137)
1-12-3	化学势 (位)	(139)
1-12-4	吉布斯-杜亥姆公式	(144)
§ 1-13	非电解质溶液	(146)
1-13-1	理想气体的化学势公式	(147)
1-13-2	逸度·逸度系数	(149)
1-13-3	路易斯-朗道尔规则	(153)
1-13-4	拉乌尔定律	(155)
1-13-5	亨利定律	(157)
1-13-6	分配定律·萃取	(161)
1-13-7	理想溶液	(163)
1-13-8	非理想溶液	(167)
1-13-9	绝对活度·活度·活度系数	(170)
1-13-10	标准状态 (2)	(176)
1-13-11	过剩函数	(178)
1-13-12	正规溶液·无热溶液	(180)

1-13-13 杜亥姆-马居耳公式	(182)
1-13-14 稀溶液的依数性	(184)
§ 1-14 相平衡	(190)
1-14-1 相	(190)
1-14-2 相平衡	(191)
1-14-3 物种数·组分数	(193)
1-14-4 自由度	(195)
1-14-5 相律	(196)
1-14-6 克拉佩龙方程·克拉佩龙-克劳修斯方程	(198)
1-14-7 相图·物系点·相点	(201)
1-14-8 三相点	(204)
1-14-9 气相线·液相线	(205)
1-14-10 恒沸点·共沸点	(208)
1-14-11 杠杆规则	(211)
1-14-12 柯诺瓦洛夫定律	(213)
1-14-13 临界溶解温度	(216)
1-14-14 低共熔混合物·低共熔点	(218)
1-14-15 冷却曲线	(220)
1-14-16 转熔温度	(221)
1-14-17 临界点	(223)
§ 1-15 化学平衡	(225)
1-15-1 化学平衡	(226)
1-15-2 平衡常数·标准平衡常数	(230)
1-15-3 化学反应等温式	(240)
1-15-4 平衡移动原理	(243)
1-15-5 等压方程式	(247)
1-15-6 分解压力·化学沸腾温度	(250)
1-15-7 转折温度	(252)
1-15-8 同时化学平衡	(253)
§ 1-16 统计热力学	(256)
1-16-1 等几率原理	(258)

1-16-2 摘取最大项法则.....	(259)
1-16-3 玻尔兹曼分布.....	(261)
1-16-4 粒子配分函数.....	(264)
1-16-5 晶体热容理论.....	(272)
1-16-6 玻尔兹曼熵公式.....	(276)
1-16-7 玻色-爱因斯坦分布·费米-狄拉克分布	(280)
第二部分 电化学	(283)
§ 2-1 电化学科学	(283)
§ 2-2 电解质溶液	(285)
2-2-1 电解质的活度	(286)
2-2-2 电导·电导率.....	(289)
2-2-3 摩尔电导率	(292)
2-2-4 离子独立运动定律	(295)
2-2-5 离子互吸理论	(297)
2-2-6 离子缔合	(303)
2-2-7 离子水化	(305)
2-2-8 电解质	(308)
2-2-9 离子淌度·扩散系数.....	(312)
2-2-10 离子迁移数	(318)
§ 2-3 可逆电池和可逆电极.....	(323)
2-3-1 电解池·原电池·电池符号	(323)
2-3-2 可逆电池·不可逆电池.....	(326)
2-3-3 化学电池·浓差电池.....	(328)
2-3-4 电动势·开路电压.....	(333)
2-3-5 标准电动势	(337)
2-3-6 电池的可逆过程热·电动势的温度系数.....	(339)
2-3-7 液接电势	(341)
2-3-8 可逆电极·不可逆电极.....	(346)
2-3-9 单一电极·多重电极.....	(348)
2-3-10 金属电极·气体电极·难溶物电极·氧化-还原电极	(350)
2-3-11 不极化电极·极化电极.....	(353)

2-3-12 正极·负极·阳极·阴极	(354)
2-3-13 电极电势	(355)
2-3-14 标准电极电势·还原电势	(357)
§ 2-4 不可逆电极过程	(363)
2-4-1 双电层	(363)
2-4-2 零电荷电势	(370)
2-4-3 法拉第定律	(371)
2-4-4 极化·极化曲线	(374)
2-4-5 超电势	(380)
2-4-6 分解电压	(382)
2-4-7 交换电流密度	(386)
2-4-8 稳定电势	(388)
第三部分 表面化学和胶体化学	(392)
§ 3-1 关于表面现象的几个基本概念	(392)
3-1-1 表面现象·表面化学	(392)
3-1-2 比表面	(393)
3-1-3 内压力·表面功·表面自由能	(394)
3-1-4 比表面自由能·表面张力	(396)
3-1-5 弯曲液面下的附加压力	(399)
3-1-6 开尔文公式	(402)
3-1-7 介稳状态	(403)
§ 3-2 固体表面的吸附现象	(405)
3-2-1 吸附作用·吸附量	(405)
3-2-2 物理吸附·化学吸附	(407)
3-2-3 吸附等温线·吸附等压线·吸附等量线	(410)
3-2-4 吸附热	(412)
3-2-5 吸附势能曲线·吸附活化能	(414)
3-2-6 富朗特里希吸附等温式	(416)
3-2-7 朗缪尔吸附理论·朗缪尔吸附等温式	(418)
3-2-8 捷姆金吸附等温式	(422)
3-2-9 BET 公式	(423)

§ 3-3 溶液表面的吸附现象	(426)
3-3-1 溶液的表面吸附·表面张力等温线	(426)
3-3-2 吉布斯吸附等温式	(428)
3-3-3 表面活性物质·表面惰性物质	(430)
3-3-4 胶束·临界胶束浓度	(432)
3-3-5 HLB 值	(433)
§ 3-4 其他表面(或界面)现象	(435)
3-4-1 润湿·粘附功·结合功	(435)
3-4-2 接触角	(438)
3-4-3 毛细现象	(440)
3-4-4 铺展	(442)
§ 3-5 胶体化学	(444)
3-5-1 分散体系	(445)
3-5-2 丁达尔效应·乳光现象	(448)
3-5-3 雷利公式	(449)
3-5-4 布朗运动	(450)
3-5-5 斯托克斯定律	(453)
3-5-6 沉降·沉降平衡	(453)
3-5-7 爱因斯坦扩散定律	(456)
3-5-8 电泳·电渗·反电泳·反电渗	(458)
3-5-9 胶核·胶粒·胶团	(462)
3-5-10 ζ 电势·沉降电势·流动电势	(467)
3-5-11 DLVO 理论	(474)
3-5-12 聚沉值·叔采-哈迪规则	(477)
3-5-13 大分子化合物溶液	(480)
3-5-14 粘度·牛顿摩擦定律	(481)
3-5-15 道南平衡	(484)
第四部分 化学动力学	(488)
§ 4-1 化学动力学	(488)
§ 4-2 几个基本概念	(489)
4-2-1 反应速率	(490)

4-2-2	基元反应·反应机理	(493)
4-2-3	反应速率质量作用定律	(495)
4-2-4	反应速率方程·动力学方程	(497)
4-2-5	反应速率常数	(499)
4-2-6	反应分子数·反应级数	(500)
§ 4-3	简单级数反应	(502)
4-3-1	一级反应	(502)
4-3-2	二级反应	(504)
4-3-3	三级反应	(506)
4-3-4	零级反应	(507)
4-3-5	分数级反应·负级数反应	(509)
§ 4-4	复合反应	(510)
4-4-1	可逆反应	(510)
4-4-2	平行反应	(513)
4-4-3	连串反应	(516)
4-4-4	链反应	(519)
4-4-5	爆炸反应·爆炸界限	(522)
4-4-6	稳态近似法·平衡态近似法	(523)
§ 4-5	化学反应速率理论	(527)
4-5-1	范霍夫规则	(528)
4-5-2	阿累尼乌斯理论	(528)
4-5-3	碰撞直径·碰撞数·有效碰撞数	(532)
4-5-4	碰撞理论	(534)
4-5-5	势能面·反应途径·过渡状态	(540)
4-5-6	绝对反应速率理论	(543)
4-5-7	标准活化吉布斯自由能·标准活化焓·标准活化熵	(547)
4-5-8	阿累尼乌斯活化能·临界能·势能垒	(549)
§ 4-6	光化学	(556)
4-6-1	光化反应	(557)
4-6-2	光化学基本定律	(560)
4-6-3	量子效率	(562)

4-6-4	荧光	(564)
4-6-5	光化平衡	(565)
4-6-6	激光化学反应	(566)
§ 4-7	催化剂的基本特征	(567)
4-7-1	催化剂·催化作用	(567)
4-7-2	助催化剂	(572)
4-7-3	催化剂载体	(573)
4-7-4	催化毒物	(574)
4-7-5	催化活性	(575)
§ 4-8	多相催化反应动力学	(576)
4-8-1	多相催化	(576)
4-8-2	表面质量作用定律	(578)
4-8-3	外扩散·内扩散	(580)
4-8-4	表观速率常数	(581)
4-8-5	朗缪尔-邢歇伍德机理·雷迪尔机理	(583)
§ 4-9	催化作用原理	(585)
4-9-1	均相催化	(586)
4-9-2	均相酸碱催化·布朗斯台酸(碱)·路易斯酸(碱)	(587)
4-9-3	络合催化	(590)
4-9-4	金属催化	(591)
4-9-5	半导体催化	(593)
4-9-6	固体酸性催化	(595)
4-9-7	酶催化作用	(597)
4-9-8	活性中心理论	(599)
4-9-9	多位理论	(600)

附 录

一、本书主要物理、化学量符号	(606)
二、基本物理常数	(610)
三、常用单位换算因子	(611)

第一部分 化学热力学

§ 1-1 化学热力学

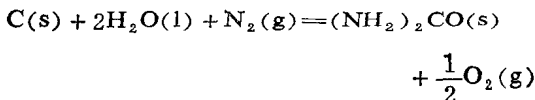
物理化学是根据物理现象和化学现象之间的联系、研究化学变化基本规律的科学。物理化学的基本内容可概括为三个方面：①化学热力学；②化学动力学；③物质结构。其它如电化学、表面现象和分散体系等有关部分可分别归属于这三个方面。“物理化学”这个名称是罗蒙诺索夫（М·В·Ломоносов）首先提出的，1887年《物理化学杂志》创刊后便被广泛采用。

化学热力学就是应用热力学的基本定律研究化学变化及与其有关的物理变化的科学。它的主要内容是：热力学第一、第二和第三定律；热化学；溶液理论；相平衡；化学平衡及电化学（电极过程动力学除外）等。化学热力学的主要任务有两个：

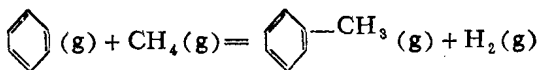
（1）研究化学过程及相变过程中的能量转换关系。例如，化学反应 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ ，在指定的条件下进行时是放热还是吸热？若是放热反应，那么当有1 mol SO_3 生成时要放出多少热量？又如，要使1000 kg 25℃的水变为蒸气，理论上应供给多少热量？这些资料都是化工生产设计中必不可少的。解决这类问题主要依赖于热力学第一定律。

（2）研究化学反应及相变化的方向和限度。所谓方向是指向平衡态变化的趋势，限度就是达到平衡态。例如，能否使用

某种催化剂在常温常压下按如下的反应生产尿素？



又如历史上曾有人想利用反应



合成甲苯，尽管改变温度、压力和催化剂进行了各种实验，但苯的转化率都很低，在常温常压下只有0.1%左右，这是为什么？诸如此类问题只有热力学才能作出可靠的回答，而这主要依赖于热力学第二定律。

化学热力学的主要特点是：只研究体系的宏观性质，不涉及物质的微观结构和微观运动；只考察体系变化的始终态，不追究过程进行的细节和速率。这两个特点既反映了热力学的优越性，也包含着它的局限性。不需要知道物质微粒的结构就能对化学过程和相变过程的方向、限度及能量转换关系作出可靠的结论，从研究方法来说，这是最简便的。但它不能说明过程发生的本质原因和具体细节，这无疑只能使人知其然而不知其所以然。例如化学热力学能肯定回答：在常温 and $1.52 \times 10^9 \text{ Pa}$ 压力之上的条件下，石墨可转变成金刚石。1 mol H_2 与 0.5 mol O_2 在 25°C 完全反应生成 1 mol 水时放出的热量是 285.84 kJ。但它却不能说明这些变化的具体步骤及原因。化学热力学可以预言，在常温常压下， N_2 与 H_2 可化合成 NH_3 ，而且平衡时产率很高，至于这个反应的速率多大，在什么条件下可实现，则要靠化学动力学来解决。总之，化学热力学只能给出化学反应和相变化的必要条件，不能给出充分条件。

虽然化学热力学有一定的局限性，但它仍是研究化学极有