

21

世纪高等院校教材
国家工科基地教材

基础物理化学

(第二版)

湖南大学化学化工学院 组编
蔡炳新 主编

 科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书为《湖南大学化学主干课程系列教材》之一。该套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。

本书第二版根据几年的教学实践对原内容进行了增删,增强了教材的通用性和逻辑性。全书共12章,包括化学中的一些基本量与气体、热力学概论、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、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、表面现象与分散系统、统计热力学基础。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/蔡炳新主编;湖南大学化学化工学院组编.—2版.—北京:科学出版社,2006

(21世纪高等院校教材·国家工科基地教材)

ISBN 7-03-016424-5

I. 基… II. ①蔡… ②湖… 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(2005)第129071号

责任编辑:王志欣 刘俊来 / 责任校对:陈丽珠

责任印制:安春生 / 封面设计:耕者工作室

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>

双青印刷厂 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:B5(720×1000)

2006年1月第 二 版 印张:37 1/4

2006年1月第三次印刷 字数:698 000

印数:8 001—11 000

定价:46.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换<新欣>)

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 学期开设综合设计实验。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。

《湖南大学化学主干课程系列教材》编写委员会

2001 年 2 月

第二版前言

《湖南大学化学主干课程系列教材》初版于 2001 年 8 月,在 2002 年曾作过一次修订。现根据我校和有关兄弟院校教师的教学实践,又对各门课程的教学内容作了进一步的调整与优化,对处理问题的方法与手段进行了创新,对语句乃至标点符号等内容作了进一步的修改。为使用方便,将原《基础物理化学下册》(即结构化学内容)改名为《基础结构化学》,并单独编排。就原上册而言,在原版基础上,对部分内容进行了调整、删除、改写与增加。为使某些章节系统性更强,将电解质电离、盐类水解、难溶盐溶解等平衡和酸碱理论、超强酸、超强碱调至无机化学之中。为避免与先修物理课部分内容的重复,删除卡诺循环、卡诺定理、能斯特热定理和熵函数的存在等内容。为删烦求简,将一些内容作了改写。如电解质基本知识,物质的热容,纯实际气体的化学势与逸度,真实液态混合物和真实溶液中某组分的化学势与逸度,离子活度和离子平均活度。并用新的思路和方法引出热力学第三定律和热温商不等式。为加强教材的通用性,增写了统计热力学、化学振荡反应等内容。为进一步强化整个教材的逻辑性,加强了章节之间的过渡与联系。为便于阅读,对书中使用的主要符号作了说明。为强化学生及时对概念的理解,将原各章后思考题分列在每节之后,并给予加强。

本教研室董奇志副教授和张俊老师参加了第二版修改。全书由蔡炳新教授统一修订并最后定稿。修改过程中,张季爽教授详细审阅了全书,并提供了许多宝贵的建议和意见,在此,谨表谢忱!

作者诚挚地感谢华东交通大学等兄弟院校同行学者们的支持和帮助,感谢科学出版社刘俊来、卢秀娟和王志欣等编辑的辛勤劳动,并热忱期待读者的批评和指正。

编者

2005 年 8 月于长沙岳麓山

第一版前言

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展望的内容,如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

符 号 表

1. 主要物理量符号

英文字母

A	亥姆霍兹能, 碰撞频率因子
A_s	面积
\mathcal{A}	化学亲和势
a	活度, 范德华常数, 经验常数, 膨胀系数
B	维里系数
b	质量摩尔浓度, 吸附平衡常数, 范德华常数, 经验常数
C	热容, 物质的量浓度, 经验常数
D	扩散系数
d	直径
E	能量, 电动势, 电极电势, 势能
E_a	活化能
E_c	阈能
e	电子电荷
F	法拉第常数, 力
f	自由度数, 逸度
G	吉布斯能
g	简并度
H	焓
h	普朗克常数, 高度
I	电流强度, 离子强度, 转动惯量
I_v	发光强度
J	转动量子数, 商
j	电流密度
K	平衡常数, 电池常数, 亨利常数, 分配系数, 物种数
K'	独立组分数
k	反应速率常数, 吸附速率系数

k_B	玻耳兹曼常数
L	电导,液相
l	长度
M	摩尔质量
m	质量
n	物质的量,反应级数,量子数,折射率,粒子数,外界因素数
P	校正因子,概率
p	压力
p_s	附加压力,固体表面吸附物质的饱和蒸气压
p_0	外压力
Q	热量,电量
q	分子配分函数,有效碰撞百分数
R	气体普适常数,化学平衡数,电阻,排斥
R'	浓度限制数
r	半径,曲率半径,距离
S	熵,铺展系数,选择性
S_v	比表面积(面积/体积)
S_m	比表面积(面积/质量)
T	热力学温度
T_B	波义尔温度
t	摄氏温度,时间,迁移数,微观状态数
U	热力学能(内能),离子淌度
u	运动速度,迁移速度,原子质量单位,扩散速率
V	体积
v	振动量子数,反应速度
\bar{v}	波数
W	功,质量百分数
W'	体积功
W''	非体积功
ω	角速度
X	广延量
x	液相物质的量分数,自变量,平衡转化率
y	气相物质的量分数,函数,平衡产率
Z	压缩因子,电荷数,碰撞次数,离子价数

希腊字母

α	反应级数, 相, 电离度, 固溶体, 未定乘数
β	反应级数, 相, 固溶体, 未定乘数
γ	活度系数
ν	计量系数, 绝热指数, 频率
δ	厚度
ϵ	能量, 介电常数
ζ	电动势
ξ	反应进度
η	黏度, 趋电势
Θ	特征温度
θ	吸附覆盖百分数, 接触角
κ	电导率, 压缩系数
Λ	分子电导率
λ	离子电导率, 波长, 相
μ	化学势, 折合质量, 焦耳-汤姆逊系数
Π	渗透压
π	相数
ρ	密度, 电阻率
σ	表面张力, 对称数, 碰撞截面
ϕ	逸度系数
Φ	光量子产率
φ	电势

俄文字母

Γ	表面过剩量
Γ_v	吸附量(体积/质量)
Γ_n	吸附量(物质的量/质量)

2. 符号上标

*	纯物质, 活化态
\ominus	标准态
E	超额
id	理想
re	真实
\neq	活化态, 过渡态

∞	无限稀释
S	表相
b	体相

3. 符号下标

B	偏摩尔
b	质量摩尔浓度, 沸腾, 键
c	燃烧, 临界态, 物质的量浓度
d	解吸, 扩散
dil	稀释
e	电子, 平衡
f	生成, 逸度, 凝固
fus	熔化
H	等焓
i	内部, 任意
m	摩尔, 最高, 最大
max	最高, 最大
min	最小
mix	混合
p	等压
R	可逆
r	转动, 反应, 对比, 相对
S	等熵
sol	溶解
sub	升华
T	等温
t	平动
trs	晶型转变
V	等容, 振动
vap	蒸发
x	物质的量分数
∞	饱和吸附
\neq	活化态, 过渡态

4. 符号的侧标

(A)	物质 A
(aq)	水溶液
(B)	物质 B
(C)	物质的量浓度
(g)	气态
(l)	液态
(s)	固态
(x)	物质的量分数
(TST)	过渡态理论
(SCT)	碰撞理论

5. 数学符号

C	组合
Σ	加和
Π	连乘积
ln	自然对数
lg	以 10 为底的对数
$\exp(x)$	e^x
\bar{x}	某物理量的平均值
d	微分
∂	偏微分
d	微量
Δ	有限增量
\int	积分
def	定义式
\approx	约等于
\propto	正比于
\rightarrow	趋近于

《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

目 录

总序	
出版说明	
第二版前言	
第一版前言	
符号表	
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
1.2 化学中常用的基本量	6
1.3 物理量的表示及其运算	10
1.4 理想气体的状态方程	12
1.5 气体定律	15
1.6 实际气体	17
1.7 超临界流体性质及其应用简述	23
小 结	24
习 题	25
科学家及其思想方法——原子论提出者道尔顿	25
2 热力学概论	28
2.1 热力学的方法和局限性	28
2.2 化学热力学的任务	29
2.3 热力学的基本概念	30
2.4 热力学系统的能量及能量传递形式	36
2.5 热力学系统的体积功与可逆体积功	38
小 结	42
习 题	43
科学家及其思想方法——物理化学家范特霍夫	43
3 热力学第一定律及其应用	46
3.1 热力学第一定律	46
3.2 热力学第一定律在单纯物理变化过程中的应用	47
3.3 热力学第一定律在化学反应过程中的应用	66

小 结	84
习 题	84
科学家及其思想方法——化学热力学奠基人吉布斯	87
4 热力学第二定律	89
4.1 自发变化的共同特征及实质	89
4.2 热力学第二定律	90
4.3 熵和熵变	91
4.4 熵增加原理和熵判据式	94
4.5 熵变的计算及熵的物理意义	95
4.6 热力学第三定律与规定摩尔熵	103
4.7 亥姆霍兹能与吉布斯能	106
4.8 热力学基本方程	111
小 结	114
习 题	115
科学展望——热力学的研究	119
5 多组分系统的组分性质与混合性质	121
5.1 多组分系统中组成的表示法、组分的偏摩尔量与化学势	121
5.2 气体的化学势与逸度	128
5.3 理想液态混合物	135
5.4 理想液态稀溶液中各组分的化学势	139
5.5 稀溶液的依数性	143
5.6 真实液态混合物与真实溶液	148
* 5.7 超额函数	153
5.8 吉布斯-杜亥姆方程	155
小 结	157
习 题	158
科学家及其思想方法——飞秒化学的先驱者泽伟尔	160
6 相平衡	162
6.1 几个基本概念	162
6.2 相律及其作用	165
6.3 单组分系统的相平衡	169
6.4 两组分系统的相平衡	175
* 6.5 三组分系统的相平衡	196
* 6.6 高级相变	203
小 结	205