

高等院校

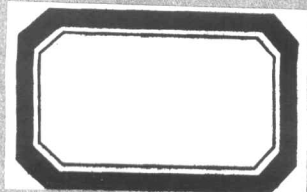
非化学类本科生教材

颜肖慈 罗明道 周晓海 主编

物理化学



全国优秀出版社
武汉大学出版社



高等院校
非化学类本科生教材

9123

颜肖慈 罗明道 周晓海 主编

物理化学



全国优秀出版社
武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/颜肖慈,罗明道,周晓海编著. —武汉: 武汉大学出版社, 2004. 8

ISBN 7-307-04247-9

I. 物… II. ①颜… ②罗… ③周… III. 物理化学—高等学校—教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 049667 号

责任编辑: 黄汉平 责任校对: 刘 欣 版式设计: 支 笛

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: wdp4@whu.edu.cn 网址: www.wdp.whu.edu.cn)

印刷: 武汉市新华印刷有限责任公司

开本: 850×1168 1/32 印张: 18.375 字数: 474 千字

版次: 2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 7-307-04247-9/O · 300 定价: 25.00 元

版权所有, 不得翻印; 凡购买我社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换。

再 版 前 言

自 1995 年本书第一版出版以来,已供校内外化学、化工、生物、环境、医学和材料科学等专业师生作为教材使用。目前,物理化学和其他学科一样,发展很快。一些新体系、新观点、新规律亟须丰富到物理化学教材中,以培养适应现代化建设人才的需要。

根据新形势下教材改革的精神和作者多年的教学实践,作者在第一版的基础上进行了全面修订。修订本保留了原教材的系统和风格,部分章节作了调整,增补了有关的新进展,兼顾了物理化学原理在生物、环境、医学、药学、材料和农药中的最新应用。希望本书能更好地适应教学之需要。

本书可作为生物学、环境科学、医学、药学、材料科学和精细化工等专业学生的教学用书,也可作为其他专业的物理化学教材和化学专业学生的参考书。

本书第 1、2、3、4、5、7、8、9 章由颜肖慈编写,第 6、10 章由周晓海编写,第 11、12 章由罗明道编写。

作者衷心地感谢武汉大学教务部、武汉大学出版社和武汉大学化学与分子科学学院的关心和资助。感谢屈松生教授、汪存信教授和宋昭华教授的关心和审阅了部分章节。

新版中存在的问题,敬请读者批评指正。

编 者

2004 年 3 月于珞珈山

目 录

第 1 章 热力学第一定律及其应用	1
1.1 引言	1
1.2 基本概念	2
1.3 热力学第一定律	8
1.4 可逆过程	10
1.5 焓	19
1.6 相变焓(又称相变热)	20
1.7 热容	22
1.8 热力学第一定律在理想气体中的应用	25
1.9 热化学	35
1.10 生物量热学简介	53
1.11 新陈代谢与热力学第一定律	54
习题	59
第 2 章 热力学第二定律	63
2.1 自发过程的方向和限度	63
2.2 热力学第二定律	64
2.3 卡诺循环与卡诺定理	65
2.4 熵函数	68
2.5 熵增原理	71
2.6 熵的统计物理意义	73
2.7 热力学第三定律及规定熵	76

2.8	熵变的计算	79
2.9	亥姆霍兹函数和吉布斯函数	87
2.10	热力学基本关系式	89
2.11	ΔG 的计算	92
2.12	热力学函数 U, H, S, A 及 G 与温度的关系	97
2.13	非平衡态热力学简介——熵与生命	99
	习题	114
第3章	多组分系统热力学	118
3.1	多组分系统组成的表示	118
3.2	偏摩尔量	120
3.3	化学势及多组分系统热力学基本方程	125
3.4	化学势判据及其在相平衡中的应用	128
3.5	气体物质的化学势	129
3.6	拉乌尔定律与亨利定律	132
3.7	理想液态混合物	136
3.8	理想稀薄溶液	141
3.9	真实液态混合物与真实溶液及活度	154
	习题	159
第4章	相平衡	163
4.1	相律	164
4.2	单组分系统的相平衡	169
4.3	两组分系统气液平衡相图	177
4.4	部分互溶和完全不互溶的双液系统相图	187
4.5	两组分固-液相平衡系统	192
4.6	三组分系统的相平衡	203
	习题	210

第 5 章 化学平衡	214
5.1 化学反应的方向与限度	214
5.2 化学反应等温式和平衡常数	217
5.3 化学反应的标准摩尔吉布斯函数变化值	226
5.4 生物化学中的标准态	232
5.5 耦联反应	234
5.6 温度对化学平衡常数的影响	236
5.7 压力及惰性气体对化学平衡的影响	238
习题.....	240
第 6 章 电化学	244
6.1 电解质溶液导电的特点	244
6.2 离子的电迁移和迁移速率	246
6.3 电导	250
6.4 强电解质的活度及活度系数	260
6.5 可逆电池及其电动势的测定	264
6.6 电极电势及可逆电极的种类	269
6.7 可逆电池的热力学	277
6.8 电池的种类及电池电动势的计算	280
6.9 电池电动势测定的应用举例	284
6.10 生物电化学.....	291
习题.....	298
第 7 章 表面现象	303
7.1 表面吉布斯函数与表面张力	303
7.2 弯曲液面的一些现象	309
7.3 溶液的表面吸附	313
7.4 表面活性剂及其作用	322
7.5 不溶性表面膜	336

7.6	固体表面吸附	341
7.7	色谱法	348
	习题	351
第 8 章	胶体分散系统	355
8.1	分散系统的分类与溶胶	355
8.2	溶胶的制备与净化	357
8.3	溶胶的光学性质	358
8.4	溶胶的动力学性质	363
8.5	溶胶的电学性质	366
8.6	溶胶的聚沉作用和稳定性	371
8.7	气溶胶	375
	习题	377
第 9 章	大分子化合物溶液	380
9.1	大分子化合物在溶液中的形态	381
9.2	大分子化合物的溶解特征	384
9.3	大分子化合物的相对分子质量	386
9.4	大分子化合物溶液的渗透压	388
9.5	大分子化合物溶液的光散射	395
9.6	大分子化合物溶液的粘度	397
9.7	大分子溶液的超速离心沉降	405
9.8	大分子电解质溶液的电泳	408
9.9	凝胶	410
	习题	413
第 10 章	化学动力学	416
10.1	反应速率及测定	417
10.2	反应速率与浓度的关系	419

10.3	具有简单级数速率方程积分式	422
10.4	反应级数的测定	427
10.5	典型的复合反应	431
10.6	复合反应的近似处理方法	436
10.7	反应速率与温度的关系	438
10.8	反应速率理论简介	442
10.9	溶液中的反应	449
10.10	催化作用	455
10.11	光化学反应	460
	习题	463
第 11 章	量子化学基础	468
11.1	量子力学的基本假设	469
11.2	算符间关系和力学量的平均值	474
11.3	箱中粒子	477
11.4	氢原子和类氢离子	483
11.5	原子轨道	490
11.6	隧道效应	491
11.7	轨道角动量和电子自旋	493
11.8	原子的电负性	496
11.9	价键理论	497
11.10	分子轨道理论要点	499
11.11	休克尔分子轨道法	502
11.12	分子图	506
11.13	自洽场分子轨道	509
11.14	配位场理论	511
11.15	氢键	516
11.16	范德华力和分子自组装	519
11.17	电子结构与宏观性质	522

习题.....	528
第 12 章 光谱	529
12.1 分子光谱的一般介绍.....	529
12.2 紫外和可见光谱.....	530
12.3 红外和拉曼光谱.....	541
12.4 核磁共振.....	549
习题.....	555
附录一 本书用的符号名称一览表.....	557
附录二 常数表.....	561
附录三 某些物质的热力学数据.....	562
习题解答.....	568
主要参考书目.....	575

第 1 章 热力学第一定律及其应用

1.1 引言

热力学是研究热和其他形式能量之间相互转换以及转换规律的科学。热力学是一门宏观学科,研究大量粒子集合体运动变化过程中的能量关系,主要是能量转换的数量关系以及方向和限度。把热力学的基本规律应用于化学变化和与化学变化有关的物理变化,就构成了化学热力学。当科学家把热力学的某些规律用于生物系统,研究生物系统中的能量关系,就构成了生物能力学,又称生物能量学。

热力学的基础主要是热力学第一定律和第二定律。热力学研究方法的特点是依据两个基本定律,经过逻辑推理,得出事物的各种宏观性质之间的关系,判断指定条件下过程进行的方向和限度,不考虑过程所需要的时间和过程的细节,以及物质的微观结构。

热力学可以分为平衡态热力学(经典热力学)、近平衡态热力学(线性热力学)、远离平衡态热力学(非线性热力学)。平衡态热力学以一些连续平衡态组成的可逆过程为基础而展开讨论,已经发展得较为成熟和系统,是非平衡态热力学的参考系。近平衡态热力学研究在平衡态附近大量粒子集合体的行为和性质;远离平衡态热力学研究在远离平衡态时的能量耗散结构(例如生物体和天体等)。近年来将耗散结构理论用于探讨生物进化的本质和动力,并在细胞的主动运输,酶的催化,糖的酵解等方面取得了成功。

本教材中除了特殊声明外,通常是指的平衡态热力学。

1.2 基本概念

1.2.1 系统与环境

热力学处理问题,首先要确定研究对象。根据需要,人为地把一部分物体划分出来作为研究对象,这部分物体称为系统或体系;除系统外与系统密切相关且影响所及的部分叫做环境或外界。系统与环境之间有实际的或想象的物理界面。如钢瓶中的空气,若把氧气作为系统,则钢瓶中其余的气体、钢瓶以及钢瓶以外的物体皆为环境。

据系统与环境间物质和能量交换的情况可将系统分为三种类型:

(1) 孤立系统 系统与环境之间既无物质交换,又无能量交换。

(2) 封闭系统 系统与环境之间没有物质的交换,但可以有能量的交换。

(3) 敞开系统 系统与环境之间既有能量的交换,又有物质的交换。

完全孤立的系统在自然界中是不存在的,是人们抽象出的假想系统,但它在热力学中是一个不可缺少的非常重要的概念,这将在以后遇到。

1.2.2 系统的性质

常见的热力学系统的宏观可测性质包括压力(p)、体积(V)、温度(T)、密度(ρ)、粘度(η)、表面张力(γ)、质量(m)、物质的量(n)、物种(i)等。

除此之外,还有热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、赫姆霍兹函数

(F)、吉布斯函数(G)等,在后面将都会遇到。

这些性质又分为两类:

(1) 广延性质(或容量性质):如体积、质量、热力学能等,其数值与系统的数量成正比。在一定条件下广延性质具有加和性。

(2) 强度性质:如温度、压力、密度等性质不具备加和性,其数值取决于自身的特性,与系统的数量无关。

系统的某种广延性质除以物质的量或总质量(即两容量性质相除)之后就构成强度性质,如浓度、密度、摩尔体积、摩尔熵等,皆由二容量性质之比而定义。而容量性质与强度性质乘积又成为容量性质。如等压热容: $C_p = nC_{p,m}$ (见 1.6 节)。

1.2.3 状态、状态函数和状态方程

系统的状态是系统一切宏观性质的综合表现。例如一定量的理想气体的状态就是物质的量 n , 温度 T , 压力 p 和体积 V 等的综合表现。这些宏观性质的数值一定,系统的状态也就确定了;状态变化时,系统的宏观性质必然部分或全部变化。因而宏观性质又叫状态性质或热力学性质。同时,各个状态性质之间彼此关联,互相制约,若有任意一个变化,则其余性质也会部分或全部发生相应变化。状态和状态性质之间以及各个状态性质彼此之间的这种关系,如果用数学语言来表达,就是互为函数关系。因此状态性质称为状态函数或热力学函数,也称为状态变量或热力学变量。系统的性质有许多个,只要其中一个发生了变化,系统的状态也因之而变化,变化前的状态为始态,变化后的状态为终态。系统发生状态变化,不一定所有的热力学性质都发生变化。

在物理化学中,“状态”一般是指平衡态,除非有特殊说明。

系统的性质有许多个,要描述一个热力学系统状态是否要将其所有的性质都列出来呢?那倒不必要。因为系统的这些性质彼此是相互关联的,通常只需确定其中几个性质,其余随之而定,系统的状态也就确定了。确定系统状态的热力学性质之间的定量关

系式称为状态方程。

例如理想气体状态方程为

$$pV = nRT$$

式中, R 为气体常数:

$$R = 8.314 \text{ 焦耳} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

或写成:

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

n 为物质的量, 单位为摩尔(mol); T 为温度, 单位为开尔文, 简称开, 或 K; p 为压力, 单位为帕斯卡, 简称“帕”, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, V 为体积, 单位为米³ 或 m³。

确定系统的状态至少需要几个性质, 只能由实验来决定; 状态方程式也只能由实验来确定。经验证明, 对于一定量的单组分均相系统, 热力学性质 p 、 V 、 T 之间有一定关系, 只需其中两个独立变量就可描述其状态。例如把 p 、 T 作为独立变量, 则 V 为状态函数:

$$V = f(p, T)$$

值得说明的是, 系统的任何一个性质都可以作独立变量, 通常选取实验上容易测定的性质作为独立变量。

此外, 还可统计的方法, 推导出近似的状态方程。

状态函数的特征如下:

(1) 系统的状态一定, 它的每一状态函数都有惟一的确定值, 与它以前所处的状态无关。用数学语言表达: 它是系统状态的单值函数。

例如 101325 Pa 下, 25℃ 的水, 只能说明系统此时状态是 25℃ 的液态水, 与它原来是 100℃ 的水蒸气, 还是 0℃ 的冰无关。

(2) 当系统发生状态变化时, 其状态函数的改变量只与它的始态和终态有关, 而与系统变化的具体途径无关。

于是状态函数的微小变化, 在数学上是全微分。用符号 d 表示, 例如 dV , $d\rho$ 。

用 x 代表系统的任一状态函数(如 p , V 或 U ...) 当状态发生

了无限小的变化 dx , 则状态函数相应的变化量为

$$\Delta x = \int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1$$

$$\text{如} \quad \Delta V = \int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1$$

(3) 系统经一系列过程后, 又回到了原始状态, 即循环过程, $\oint dx = 0$ 。如 $\oint dV = 0$ 。

上面三个特征只要具备其中一条, 其他的两个特征就可以推导出来。

以上关于状态函数的特征也可以反过来说: 如果系统有一个量的变化值, 只由它的始态和终态所决定, 而与所经历的途径无关, 那么该变化值对应着一个状态函数的变化。由此可以判断有某一状态函数的存在。见第 2 章中, 熵函数的引出。

热力学处理问题之所以简单、方便, 正是因为状态函数所具有的特征。

1.2.4 热力学平衡状态

经典热力学研究的是处于平衡态的系统, 也就是在一个孤立系统中, 所有宏观性质都不随时间而变, 此时系统应同时具有下面几种平衡:

(1) 热平衡: 若系统内没有绝热壁, 系统各部分温度相等。

(2) 力学平衡: 若系统内没有维持压力差的刚性壁存在, 系统各部分压力相等。

(3) 化学平衡: 若系统中各物质间有化学反应时, 达平衡后, 系统的组成不随时间而变。

(4) 相平衡: 物质在各相之间的分布达到平衡, 在相间没有物质的净转移, 各相的组成和数量不随时间而变。

(3)与(4)又可统称为物质平衡。

壁 上面涉及各种壁将系统与环境隔开。

刚性壁与非刚性壁 刚性壁是不可活动的,即有力的作用下也不可动。非刚性壁则相反。

可渗透性壁与不可渗透性壁 是指物质的可通透性。此外还有半透壁(膜),是指有的物质能穿过,而有的物质不能穿过,如细胞膜。

绝热壁与导热壁 是指对热的传导性。

一个被刚性的、不可渗透的绝热壁所封闭的系统,不能和环境发生作用,因而是孤立系统。

1.2.5 过程和途径

热力学系统发生的任何状态变化称为过程。

完成某一过程的具体步骤称为途径。

如一定量的理想气体从初始态 $1(p_1, V_1, T_1)$, 变到终态 $2(p_2, V_2, T_2)$, 可以有不同途径,如图 1-1 所示。途径 I 先等温后等容,途径 II 先等容后等压。

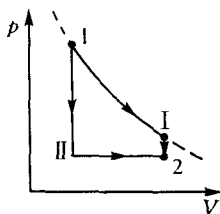


图 1-1 途径

几种典型的过程:

等温过程 系统发生状态变化是在温度恒定的条件下进行的。即:

$$T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}} = \text{常数}$$

如图 1-1 中的曲线是理想气体的等温线,由状态 1 变到状态 2 的途径 I 就是先发生了等温过程。

等压过程 系统发生状态变化是在压力恒定的条件下进行的。即:

$$p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{环}} = \text{常数}$$

如图 1-1 中,由 II 到状态 2 是等压过程。

等容过程 是在体积不变的条件下发生状态变化。例如有许多化学反应是在刚性壁容器内发生的。见图 1-11。

绝热过程 系统与环境之间无热交换过程。如在绝热壁容器中发生的过程。有些快速过程,系统与环境还来不及进行热交换,过程就已经发生了,也可看成是绝热过程。如爆炸反应。

循环过程 系统从某一状态出发,经过一系列变化后,又回到原来的状态,即为循环过程。据状态函数特征,任何循环过程的状态函数的变化值为零。

1.2.6 热和功

热 系统与环境之间因为温度的不同而引起传递的能量叫做热,以符号 Q 表示。它与系统中大量微观粒子的无规则运动有关。

功 除热以外的其他各种被传递的能量叫做功。以符号 W 表示。

功的概念最初来源于机械功,它等于力和力的方向上位移的乘积,以后扩大到其他形式。它等于广义力(或称强度因素)和广义位移(或称广度因素的变化量)的乘积。参见表 1-1。在物理化学中常涉及的有体积功、电功、表面功。

表 1-1 - 几种功的表示形式

功的类型	广义力	广义位移	功的表示式(δW)
机械功	力(f)	位移(dl)	$f dl$
体积功	外压($p_{\text{外}}$)	体积的改变(dV)	$p_{\text{外}} dV$
电 功	外加电势差(E)	通过的电量(dQ)	$E dQ$
表面功	表面张力(γ)	表面积的改变(dA)	γdA

功和热都是系统与环境之间被传递(或交换)的能量,与具体的途径有关。系统处于某一状态,没有过程,也就没有功和热。因此我们不能说某系统内有多少功或热。

据功和热的特征,在数学上不具备全微分性质。因为它们与过程密切有关,只是能量交换的一种形式,不是属于系统的性质。