

化学核心教程立体化教材系列

物理化学

核心教程

沈文霞 编

Physical
Chemistry:
A Key Course



科学出版社

www.sciencep.com

化学核心教程立体化教材系列

物理化学核心教程

沈文霞 编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是物理化学课程的核心教程教材。本书既阐明了物理化学(不包括结构)的基本内容,又尽可能结合物理化学的应用并介绍了该学科的部分研究前沿。全书共分为十章:气体,热力学第一定律,热力学第二定律,多组分系统热力学,化学平衡,相平衡,化学反应动力学,电化学,表面现象和胶体分散系统。

每节的核心内容提纲挈领地列在每节之前,使读者一目了然。阐述力争简明扼要而又深入浅出,便于理解。全书的量 and 单位采用“中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—93”。

本书可作为高等学校本科非化学专业的学生学习物理化学课程的教材,也可供学时在 72 课时左右的理工科和师范院校化学专业学生学习物理化学时使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学核心教程 / 沈文霞 编. —北京: 科学出版社, 2004
(化学核心教程立体化教材系列)

ISBN 7-03-012926-1

I. 物… II. 沈… 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(2004)第 011355 号

责任编辑:杨向萍/责任校对:钟 洋
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>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年9月第一版 开本:B5(720×1000)

2004年9月第一次印刷 印张:27 3/4

印数:1—3 000 字数:560 000

定价:33.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

前 言

目前,物理化学教材已有许多版本,有的教材内容丰富,水平很高。我只是在借鉴这些教材长处的基础上,为大学本科非化学专业的学生编写一本学习物理化学用的教材。他们学时有限,物理化学不是他们的主攻方向,他们只需要掌握物理化学的一些基本原理为他们的专业服务。鉴于此,在编写这本教材时适当精简了经典的热力学内容,避免繁杂的公式推导和数学计算,把主要精力放在阐明物理化学的基本原理及其应用上。在讲清一个知识点后,尽可能配合讲解一个例题,便于学生理解和掌握。

全书采用核心提示的形式,即在每节开头就提纲挈领地列出该节的核心内容,既可使读者一目了然,知道本节要讲的内容,又便于今后的复习和记忆。本书的插图在精心绘制的基础上,采用不同的灰度,以便体现不同的寓意和区域,使之更容易理解。

在章节的编排上本书不同于目前流行的一些教材,将化学平衡一章紧靠在多组分系统之后,使在多组分系统中学到的化学势概念,马上用到标准平衡常数的定义和化学反应等温式的导出上。将电化学置于化学动力学之后,以便在电化学中讲述与动力学有关的问题。

本书适当插入了一些物理化学学科发展的趋势和最新成果应用的例子,如超临界萃取、臭氧层的保护、氢气燃料电池及纳米材料的制备和应用等,使物理化学教材紧密联系学科的发展。

由于使用本书的学生可能来自医学、药学、农学、林学、生命科学、环境科学、地质学和气象学等不同学科,所以在选用例题时不可能面面俱到,还要请使用本书的教师选择若干与本专业有关的实例。

在每章最后,配置了若干思考题、概念题和习题,并将概念题和习题的参考答案列于书末,便于学生自我检测。

本书的出版受益于我的老师傅献彩教授的指导,受益于我拜读过的许多优秀的物理化学教材和近40年来共同进行物理化学教学的同事和广大的学生们,在此表示衷心的感谢。由于本人水平有限,书中难免有不当甚至错误之处,敬请读者批评指正。

沈文霞

2004年6月于南京

符 号 表

1. 物理量符号名称(拉丁文)

A	Helmholtz 自由能, 指数前因子, 面积	M_r	物质的相对摩尔质量
a	van der Waals 参量, 相对活度	m	质量
b	van der Waals 参量, 碰撞参数	m_B	物质 B 的质量摩尔浓度
B	任意物质, 溶质	N	系统中的分子数
C	热容, 独立组分数	n	物质的量, 反应级数
C	库仑	P	相数, 概率因子
c	物质的量浓度, 光速	p	压力
D	介电常数, 解离能, 扩散系数	Q	热量, 电量
d	直径	q	吸附量
E	能量, 电动势, 电极电势	R	标准摩尔气体常量, 电阻, 半径
e^-	电子电荷	r	速率, 距离
F	Faraday 常量, 力	S	熵, 物种数
f	自由度	T	热力学温度
G	Gibbs 自由能, 电导	u	离子电迁移率
g	重力加速度	V	体积
H	焓	$V_m(B)$	物质 B 的摩尔体积
h	高度, Planck 常量	V_B	物质 B 的偏摩尔体积
I	电流强度, 离子强度, 光强度	v	速度
J	焦耳	W	功
j	电流密度	w_B	物质 B 的质量分数
K	平衡常数	x_B	物质 B 的摩尔分数
k	Boltzmann 常量, 反应速率系数	y_B	物质 B 在气相中的摩尔分数
L	Avogadro 常量	Z	配位数, 碰撞频率
l	长度, 距离	z	离子价数, 电荷数
M	摩尔质量		

2. 物理量符号名称(希腊文)

α	热膨胀系数, 转化率, 解离度	Γ	表面吸附超量
β	冷冻系数	δ	非状态函数的微小变化量, 距离, 厚度
γ	$C_{p,m}/C_{v,m}$ 之值, 活度因子, 表面张力	Δ	状态函数的变化量

ε	能量,介电常数	μ_J	Joule 系数
ζ	动电电势	μ_{J-T}	Joule-Thomson 系数
η	热机效率,超电势,黏度	ν_B	物质 B 的计量系数
θ	覆盖率,角度	ξ	反应进度
κ	电导率	Π	渗透压,表面压力
λ	波长	ρ	电阻率,密度,体积质量
Λ_m	摩尔电导率	τ	弛豫时间,时间间隔
μ	化学势,折合质量		

3. 单位符号和上下标

g	气态	vap	蒸发
l	液态	\pm	离子平均
s	固态,秒	\ddagger	活化络合物或过渡状态
mol	摩尔	id	理想
r	转动,化学反应	re	实际
sat	饱和	\prod	连乘号
sln	溶液	\sum	加和号
sol	溶解	exp	指数函数
sub	升华	def	定义
trs	晶型转变	$\langle \rangle$	平均值
mix	混合		
dil	稀释		

目 录

前言

符号表

绪论	1
0.1 物理化学课程的内容	1
0.2 物理化学研究与学习的方法	2
0.3 物理量的表示与运算	3
0.4 关于标准压力	4
第 1 章 气体	5
1.1 低压气体的经验定律	6
1.2 理想气体及其状态方程	7
1.3 理想气体混合物	9
1.4 真实气体的液化	12
1.5 真实气体的状态方程	15
思考题	19
概念题	19
习题	20
第 2 章 热力学第一定律	22
2.1 热力学概论	24
2.2 热力学的一些基本概念	25
2.3 热力学第一定律	29
2.4 焓和热容	34
2.5 理想气体的热力学能和焓	38
2.6 几种热效应	43
2.7 化学反应的焓变	46
思考题	56
概念题	56
习题	58
第 3 章 热力学第二定律	60
3.1 热力学第二定律	61
3.2 Carnot 循环和 Carnot 定理	63

3.3	熵的概念	67
3.4	熵的物理意义和规定熵	75
3.5	Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能	79
3.6	热力学函数间的关系	86
	思考题	91
	概念题	91
	习题	92
第 4 章	多组分系统热力学	95
4.1	多组分系统的组成表示法	97
4.2	偏摩尔量	99
4.3	化学势	103
4.4	气体及其混合物中各组分的化学势	106
4.5	稀溶液的两个经验定律	108
4.6	理想液态混合物及稀溶液的化学势	110
4.7	稀溶液的依数性	116
4.8	相对活度的概念	121
	思考题	122
	概念题	123
	习题	124
第 5 章	化学平衡	126
5.1	化学反应的等温式	127
5.2	标准平衡常数	131
5.3	标准平衡常数的测定与计算	135
5.4	各种因素对化学平衡的影响	140
	思考题	145
	概念题	146
	习题	147
第 6 章	相平衡	150
6.1	相律	152
6.2	单组分系统的相图	155
6.3	二组分理想液态混合物的相图	160
6.4	二组分非理想液态混合物的相图	167
6.5	部分互溶双液系的相图	170
6.6	完全不互溶双液系	172
6.7	简单的二组分低共熔相图	174

6.8 形成化合物的二元相图	178
6.9 固态互溶的二元相图	181
* 6.10 三组分系统的相图	184
思考题.....	188
概念题.....	188
习题.....	189
第7章 化学反应动力学	192
7.1 动力学的基本概念	194
7.2 具有简单级数反应的特点	200
7.3 温度对反应速率的影响	210
7.4 典型的复杂反应	216
7.5 反应速率理论简介	228
7.6 催化反应动力学	238
7.7 光化学反应	243
7.8 快速反应测试技术简介	249
思考题.....	253
概念题.....	254
习题.....	255
第8章 电化学	259
8.1 电化学的基本概念	261
8.2 电导及其应用	265
8.3 强电解质溶液理论简介	273
8.4 可逆电池和可逆电极	278
8.5 可逆电池热力学	284
8.6 电极电势和电池的电动势	289
8.7 电动势测定的应用	297
8.8 极化作用和电极反应	305
8.9 金属的腐蚀与防腐	310
8.10 化学电源.....	313
思考题.....	316
概念题.....	316
习题.....	318
第9章 表面现象	322
9.1 表面自由能和表面张力	324
9.2 弯曲液面的附加压力	328

9.3 弯曲液面的蒸气压	333
9.4 溶液的表面吸附	337
9.5 表面膜	341
9.6 铺展与润湿	344
9.7 表面活性剂及其作用	347
9.8 固体表面的吸附	354
思考题	361
概念题	362
习题	363
第 10 章 胶体分散系统	365
10.1 胶体分散系统概述	367
10.2 溶胶的动力和光学性质	373
10.3 溶胶的电学性质	379
10.4 溶胶的稳定性和聚沉作用	385
10.5 大分子概说	390
10.6 Donnan 平衡	396
10.7 凝胶	400
10.8 纳米技术与应用简介	405
思考题	411
概念题	411
习题	412
概念题和习题参考答案	414
主要参考书目	422
附录	423
附录 I 相对原子质量四位数表	423
附录 II 国际单位制(SI)	424
附录 III 一些物理和化学的基本常量	425
附录 IV 常用的换算因子	426
附录 V 热力学数据表	427

绪 论

0.1 物理化学课程的内容

物理化学是化学学科的一个分支。化学是研究物质性质与变化的科学。自然界的所有物质都是由大量的原子和分子构成,化学变化表面上千变万化,但本质上都是原子、分子或原子团之间的组合或分离。在这些微观粒子相互运动、相互作用的过程中,必定伴随着热、电、光、磁等物理现象,引起温度、压力、体积等的变化。而温度、压力、光照和电磁场等物理因素也有可能引发化学变化或影响化学变化的进行,所以化学与物理学之间是密不可分的。物理化学就是从化学现象与物理现象之间的联系着手,用物理理论和实验方法去研究化学变化的本质与规律,以便更好地驾驭化学变化,使之为人服务。

物理化学的内容十分丰富。本书不包括结构化学的内容,主要学习和探讨如下两个方面的问题。

(1) 化学变化的方向和限度问题 一个化学变化在指定的条件下能否朝着预定的方向进行?如果能够进行,则它将达到什么限度?外界条件如温度、压力、浓度等对反应有什么影响?在变化过程中伴随有什么能量变化?这些无疑是化学工作者十分关心的问题。研究这一类问题属于化学热力学的范畴。本书首先介绍两个热力学的主要定律,即热力学第一定律和第二定律,引出五个重要的热力学函数和几个重要判据,就可以判断化学变化的方向和限度问题。

(2) 化学反应的速率和机理问题 一个化学反应的速率究竟有多大?从反应物变到生成物的机理究竟如何?外界的温度、压力、浓度和催化剂等因素对反应速率有何影响?怎样才能抑制副反应,使反应按我们需要的方向进行?研究这一类问题属于化学动力学的范畴。本书在化学动力学中会介绍动力学的一些基本概念、各类反应的特点及温度、压力、浓度等外界因素对反应速率的影响等,了解反应机理,使人们能更好地驾驭化学反应使之造福于人类。

在掌握化学热力学和化学动力学基本原理的基础上,再介绍它们在多组分系统、化学平衡、相平衡、电化学和表面胶体化学等方面的实际应用。

0.2 物理化学研究与学习的方法

化学热力学是以大量质点所构成的宏观系统为研究对象,处理问题时采取宏观的方法,只注重系统起始和终了的状态,而不研究系统内部粒子的结构以及变化的具体细节。通过温度、压力、体积及热效应等宏观物理量的变化来推知系统内部性质的变化。经典热力学只考虑平衡态,这些宏观性质不再随时间而改变。对于非平衡的不可逆过程将由新兴的非平衡态热力学研究,本书中没有介绍。化学热力学只考虑化学变化的可能性,例如根据化学热力学判据知道,氢与氧反应是很容易生成水的,但是如何生成水?反应速率有多大?是通过什么机理进行的?热力学都无法回答,热力学中没有时间这个变量。这些问题都将由化学动力学进行研究。

在学习物理化学时要关注近代化学的发展趋势,目前比较突出的有如下几个特点:

(1) **介观化学发展迅速** 由于介观材料介于宏观与微观之间,它既保留一些宏观材料的性质,又因为粒径处于纳米级,具有巨大的表面积,显示出一些独特的性质,成为研究的热点。

(2) **表面化学越来越引起重视** 多相催化反应总是在固相的表面上进行,内部体相组分不起作用,所以可把贵重的有效组分负载在载体上,以节省资源降低成本。在制备催化剂时应注意扩大表面积,改变表面层结构与性质,提高活性与选择性。现在已有许多现代谱仪可以测定几个分子厚度的表面层结构。

(3) **学科的交叉与渗透更加普遍** 化学学科不但自己内部的几个专业之间相互交叉、渗透,有的研究课题已无法分清是属于无机的还是有机的,化学学科还与其他学科相互交叉、联系,与生命科学、地球科学、医药等学科有着千丝万缕的联系。要在某个学科作出成绩,必须具备相关学科的各种知识。

物理化学是一门研究物质性质及其变化规律的基础理论课程,学习中要用到一定的数学和物理知识。物理化学又是一门逻辑推理性较强的学科,学习时不能死记硬背,要注意各类函数及公式之间的逻辑联系。初学者开始会感到有一点难度,但只要认真学习、听课,注意章节之间的联系,把新学到的概念与已掌握的知识联系起来,做到融会贯通,有的问题就会迎刃而解了。

习题是培养独立思考和解决问题的重要环节之一。通过每章后面的思考题和概念题,可以帮助理解概念,通过习题可以加深对概念的理解和掌握。做习题时不能就事论事,要领会该习题隐含了什么概念,达到能举一反三的目的。

0.3 物理量的表示与运算

物理化学中经常用定量公式来描述各物理量之间的关系,因此正确表示物理量和进行物理量的规范运算就显得十分重要。

(1) 物理量的表示

物理量通常用斜体的单个拉丁字母或希腊字母表示,有时带有下标或其他说明性标记。例如, p 代表压力, V 代表体积, V_m 代表摩尔体积, η 代表黏度等。

物理量由两部分组成,一部分是数值,一部分是单位。例如 $p=100\text{kPa}$,即压力 p 的数值为 100,单位为 kPa。单位一般用小写、正体的拉丁字母表示,如 m 表示米,s 表示秒等。如果单位名称来源于人名,则第一个字母用大写,例如 K(来自 Kelvin),J(来自 Joule)等。不可能出现没有单位的物理量,只是在物理量的单位为 1 时可以不表示出来。例如, $\alpha=0.1$,说明物理量 α 的数值为 0.1,单位为 1。

在列表时,为了使表格明了、简洁,只用纯数表示,所以物理量的单位在表头中就约掉,即用物理量与其单位的比值表示。例如:

在实验 1 中, $p/\text{Pa}=100$,即 $p=100\text{Pa}$; $V/\text{dm}^3=1.0$,即 $V=1.0\text{dm}^3$ 。

在作图时,坐标轴是数轴,上面标明的数字是纯数,所以坐标轴还要用物理量与其单位的比值表示。例如,下图中的纵坐标代表压力, $p/\text{Pa}=100$,表示 $p=100\text{Pa}$ 。同理,横坐标代表体积, $V/\text{dm}^3=1.0$,表示 $V=1.0\text{dm}^3$ 。

在对数符号后面的应该是纯数。如果要物理量,必须用物理量与其单位的比值。例如:

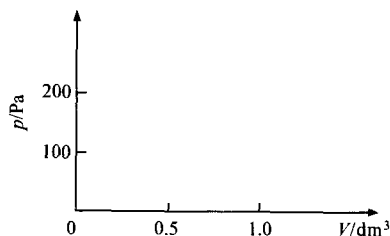
$$\ln p/\text{Pa} = \ln 100 = 4.605$$

而不能用

$$\ln p = \ln 100 = 4.605$$

因为 $p \neq 100$,物理量不能没有单位。但是

有的经验公式,因提出时间很早,目前仍在继续使用,我们只能理解。但要尽可能将其中的物理量用物理量与其单位的比值表示。若用 A 表示物理量, $[A]$ 表示其单位,则写成通用的表示式为: $\ln A/[A]$ 。



(2) 物理量的运算

物理化学中给出的一般都是方程式,即表示物理量之间的关系,所以要代入物理量,即包括数字和单位,再进行运算。例如,已知 1mol 理想气体,在 298K 和 100kPa 时,体积为 24.78dm^3 ,试计算摩尔气体常量 R 的值。

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{100\text{kPa} \times 24.78\text{dm}^3}{1\text{mol} \times 298\text{K}}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 24.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 298 \text{ K}} \\
 &= 8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

如果用数值方程运算,即每个物理量都除以单位,即为

$$\begin{aligned}
 \frac{R}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} &= \frac{p/\text{Pa} \times V/\text{m}^3}{n/\text{mol} \times T/\text{K}} \\
 &= \frac{100 \times 10^3 \times 24.78 \times 10^{-3}}{1 \times 298} \\
 &= 8.315
 \end{aligned}$$

这两种计算方法都可以,结果也完全等效,但不能将 dm^3 误作 m^3 进行计算,一定要全部采用 SI 单位,将单位也进行运算,才能得出正确的结果。

0.4 关于标准压力

压力的标准态自 20 世纪 80 年代以来,作了两次变动。在 1986 年以前,标准压力为 1 atm^1 。1986 年 GB 3100—86 规定,标准压力为 101.325 kPa ,这对热力学数据表并没有影响。到 1993 年,GB 3100—93 规定标准压力为 100 kPa ,这对运算带来了方便,但会影响与体积有关的一些热力学函数值(当然,影响不是太大)。本书末所列的热力学函数表值是在标准压力为 100 kPa 时的数值。

通常所说的正常沸点或凝固点,都是指在大气压力下的相变温度,所以压力仍指 101.325 kPa 。

1) atm 为非法定计量单位, $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$ 。

第1章

气 体

内 容

1.1 低压气体的经验定律

- Boyle 定律
- Charles-Gay-Lussac 定律
- Avogadro 定律

1.2 理想气体及其状态方程

- 理想气体的微观模型
- 理想气体的状态方程式

1.3 理想气体混合物

- 混合物组成表示法
- Dalton 分压定律
- Amagat 分体积定律

1.4 真实气体的液化

- 液体的饱和蒸气压
- 临界状态
- 真实气体的 $p-V_m$ 图

1.5 真实气体的状态方程

- van der Waals 方程
- 从临界参数求 a, b 值
- van der Waals 方程的应用
- Virial 型方程

1.1 低压气体的经验定律

核 心 内 容

1. 波义耳(Boyle)定律

在较低压力下,保持温度和气体物质的量不变,气体的体积与压力的乘积为常数。

2. 查理定律或盖·吕萨克(Charles-Gay-Lussac)定律

在等压条件下,一定量气体的体积与热力学温度成正比。

3. 阿伏伽德罗(Avogadro)定律

在相同温度和压力下,相同体积的任何气体所含有的气体分子数相同。

1.1.1 Boyle 定律

从17世纪中期开始,人们对低压下的气体作了大量的研究,发现在气体的 p , V , T 之间有一定的关系,比较典型的有三个经验定律,即 Boyle 定律, Gay-Lussac 定律和 Avogadro 定律。

1662年,Boyle(波义耳)根据实验发现,在较低压力下,保持温度和气体物质的量不变,气体的体积与压力成反比,或者说气体的体积与压力的乘积为常数,用公式表示为

$$V \propto \frac{1}{p} \quad \text{或} \quad pV = C \quad (1.1)$$

式中, C 在 T , n 一定时,对任何气体均为常数,但压力增高,偏差也会随之加大。

1679年,法国科学家 Mariotte(马里奥特)也独立地发现了这个规律,故这个定律又称为 Boyle-Mariotte 定律。

1.1.2 Charles-Gay-Lussac 定律

法国物理学家 Charles(查理)于1787年及法国物理学家和化学家 Gay-Lussac(盖·吕萨克)于1802年分别研究了在定压下,一定量气体的体积与温度的关系,得到一条经验定律,即:在定压下,一定量气体的温度每升高 1°C ,其体积便增加它在 0°C 时体积的 $1/273.15$,用公式表示为

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t/^\circ\text{C}}{273.15} \right) = V_0 \frac{273.15 + t/^\circ\text{C}}{273.15} \quad (1.2)$$

式中, t 是摄氏温度; V_0 是定量气体在 0°C 时的体积。如令

$$T/\text{K} = 273.15 + t/^\circ\text{C}$$

T 称为热力学温度,单位为 K(Kelvin)。0℃时的热力学温度为 $T_0 = 273.15\text{K}$,则式(1.2)可写为

$$V = V_0 \frac{T}{T_0}$$

V_0 和 T_0 为定值,则 $V \propto T$,或推广为

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = C \quad (1.3)$$

所以,Charles-Gay-Lussac 定律可表示为:在等压条件下,一定量气体的体积与热力学温度成正比。

1.1.3 Avogadro 定律

1811年,Avogadro(阿伏伽德罗,意大利化学家,1776~1856)提出:在相同温度和压力下,相同体积的任何气体所含有的气体分子数相同。也有的表述为:在相同温度和压力下,1mol 任何气体所占有的体积相同。用公式表示为

$$\frac{V}{n} = \text{常数} \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1.4)$$

该定律在提出时被认为是一种假设,并未引起重视,直至 1858年,Avogadro 去世之后,经过许多科学家的实验验证,才被公认为定律。

1.2 理想气体及其状态方程

核 心 内 容

1. 理想气体的微观模型

分子之间无相互作用力、分子自身不占有体积的气体,称为理想气体。

2. 理想气体的状态方程

联系理想气体 p, V, T 三者关系的方程称为理想气体的状态方程式,用公式表示为

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = RT$$

式中, R 称为摩尔气体常量,对任何理想气体都适用,其数值为 $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

1.2.1 理想气体的微观模型

分子之间无相互作用力、分子自身不占有体积的气体,称为理想气体。事实上,真正的理想气体并不存在,只能看作是真实气体在压力趋近于零时的极限情况。

在计算精度要求不高时,把较高温度或较低压力下的气体作为理想气体处理,