

山东省教育厅“九五”立项教材

WU LI HUA XUE

物理化学

周西臣 主编

青岛海洋大学出版社

内 容 简 介

本书是山东省“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划项目”研究成果,“九五”重点教材。全书共分十章,内容包括:热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、溶液热力学、相平衡、化学平衡、电解质溶液、电化学、表面现象和胶体基本知识、化学动力学、复合反应。

本书可作为师范院校化学专业物理化学课程的教材,也可供中学化学教师培训和其他专业学生学习物理化学时参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/周西臣主编. —青岛: 青岛海洋大学出版社, 2001. 7

ISBN 7-81067-266-5

I. 物... II. 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(2001)第 068299 号

青岛海洋大学出版社出版发行

(青岛市鱼山路 5 号 邮政编码: 266003)

出版人: 李学伦

山东电子工业印刷厂印刷

新华书店经销

*

开本: 850 mm × 1 168 mm 1/32 印张: 12.375 字数: 310 千字

2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月第 1 次印刷

印数: 1~2 000 定价: 24.00 元

前 言

虽然迄今国内出版和翻译的《物理化学》教材已有数十种版本,在取材和内容的编排上各具特色,自成体系,但作者多年从事师专化学教育专业《物理化学》教学工作,总想编写一本更加适合化学教育专业的《物理化学》教材,这一想法在山东省高师物理化学教师中产生了共鸣,也得到山东省教育厅高教处的大力支持,被列为“山东省高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划项目”。

《物理化学》是化学教育专业重要的理论基础课程,是中学化学教师系统掌握化学基本知识和基本技能的必修课。对指导中学化学教学具有深远的意义。作为面向 21 世纪的教材,在编写过程中力图突出以下几个特点:

1. 紧扣国家教育部于 1997 年 4 月颁发的高等师范教育化学专业必修课程设置方案与说明中对物理化学课程的要求。本教材所采用的量的名称、符号、单位均符合国家规定的新标准。

2. 在内容编排上更加结合中学化学教学实际,对中学化学教学中涉及的理论问题阐述清楚,分析透彻;在教学内容上不求全、不求深,而是立足于师范教育的培养目标和教学实际;坚持用辩证唯物主义观点分析问题,解决问题,注意培养学生的世界观和人生观。

3. 《物理化学》是一门理论性较强的基础课程。本教材除着重介绍物理化学基本原理和基础知识以外,还重视理论联系实际。例如活度的测定、水质检验、电化学分析方法、化学电源、金属腐蚀与防腐、表面活性剂的应用、工业催化等。

4. 本教材除了课程必修的内容之外,还适当介绍一些新理论、新知识,以扩大学生的知识面,激发学生的学习兴趣。例如快速反应研究方法、光化学、微乳液等。

本书由周西臣任主编,孙晓日和刘红英任副主编,编写分工如下:周西臣编写绪论、第一、二、五、八章,王文编写第三章,刘红英编写第四章,李震编写第六章,许和允编写第七章,孙晓日编写第九、十章;全书由周西臣修改定稿。

本书出版前已请石油大学化学化工学院孙在春教授审阅,并提出了许多宝贵意见。该书在编写过程中还参阅和引用了国内已出版的许多教材和著作,恕不一一列举。山东省教育厅、胜利油田师专对本书的编写和出版给予大力支持和帮助,在此一并致谢。

由于作者学识和文字水平所限,谬误之处在所难免,诚恳希望读者批评指正。

作 者

2001 年 7 月

目 录

绪论	(1)
§ 0.1 物理化学的基本内容	(1)
§ 0.2 学习物理化学的方法	(2)
第一章 热力学第一定律及其应用	(5)
§ 1.1 热力学概述	(5)
§ 1.2 热力学第一定律	(9)
§ 1.3 体积功的计算	(12)
§ 1.4 热的计算	(18)
§ 1.5 热力学第一定律对理想气体的应用	(24)
§ 1.6 热力学第一定律对化学反应的应用	(29)
第二章 热力学第二定律	(43)
§ 2.1 热力学第二定律	(43)
§ 2.2 卡诺循环和卡诺定理	(46)
§ 2.3 熵的概念	(50)
§ 2.4 熵变的计算	(58)
§ 2.5 热力学第三定律	(62)
§ 2.6 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	(64)
§ 2.7 热力学基本关系式	(67)
§ 2.8 ΔG 的计算	(70)
第三章 溶液热力学	(79)
§ 3.1 偏摩尔量和化学势	(79)

§ 3.2	气体物质的化学势	(86)
§ 3.3	拉乌尔定律和理想溶液	(88)
§ 3.4	亨利定律和稀溶液	(91)
§ 3.5	非理想溶液	(101)
第四章	相平衡	(109)
§ 4.1	相律	(109)
§ 4.2	单组分系统的相平衡	(114)
§ 4.3	双组分系统的气液平衡相图	(121)
§ 4.4	二组分固-液系统	(131)
	阅读材料	(137)
第五章	化学平衡	(144)
§ 5.1	化学反应的方向和限度	(144)
§ 5.2	化学反应的标准吉布斯自由能变化	(149)
§ 5.3	平衡常数	(152)
§ 5.4	压力和惰性气体对化学平衡的影响	(156)
§ 5.5	温度对平衡常数的影响	(159)
§ 5.6	平衡计算举例	(164)
第六章	电解质溶液	(173)
§ 6.1	电解质溶液的导电机理	(174)
§ 6.2	离子的迁移	(177)
§ 6.3	电解质溶液的导电能力	(179)
§ 6.4	离子独立移动定律	(183)
§ 6.5	电导测定的应用	(185)
§ 6.6	强电解质溶液的活度和活度系数	(187)
	阅读材料	(192)
第七章	电化学	(197)
§ 7.1	化学反应与电池	(197)

§ 7.2	可逆电池	(198)
§ 7.3	电池电动势的测量与计算	(205)
§ 7.4	电极电势	(208)
§ 7.5	电动势法的应用	(216)
§ 7.6	电极的极化与超电势	(222)
§ 7.7	电解池中的电极反应	(227)
阅读材料		(229)
第八章	表面现象和胶体基本知识	(240)
§ 8.1	基本概念	(240)
§ 8.2	纯液体的表面现象	(243)
§ 8.3	气体在固体表面上的吸附	(249)
§ 8.4	溶液的表面现象	(256)
§ 8.5	胶体及其基本特征	(264)
§ 8.6	溶胶的性质	(266)
§ 8.7	溶胶的稳定性	(274)
§ 8.8	胶体的制备与净化	(278)
阅读材料		(280)
第九章	化学动力学	(288)
§ 9.1	基本概念	(289)
§ 9.2	浓度对反应速率的影响	(294)
§ 9.3	具有简单级数的反应	(296)
§ 9.4	反应级数的测定	(304)
§ 9.5	温度对反应速率的影响	(311)
§ 9.6	反应速率理论	(317)
第十章	复合反应	(330)
§ 10.1	典型复合反应	(330)
§ 10.2	链反应	(336)

§ 10.3	复合反应近似处理方法	(340)
§ 10.4	催化反应	(344)
阅读材料		(351)
附录 I	基本物理常数	(362)
附录 II	热力学数据表	(363)
附录 III	水溶液中离子的热力学性质(298.15 K)	(371)
附录 IV	物质的标准摩尔燃烧焓(298.15 K)	(375)
附录 V	常用数学公式	(376)
附录 VI	习题参考答案	(377)

绪 论

§ 0.1 物理化学的基本内容

化学是研究物质的性质、组成、结构、变化 and 应用的科学,是人类认识和改造物质世界的重要手段和方法。而化学变化的本质是反应物分子内原子之间化学键的断裂和重组,在这个过程中必然伴随有物理现象。另一方面许多物理条件的变化对化学反应产生质和量的影响。例如许多化学反应在发生时伴随有吸热或放热现象;引起体积、压力、温度的变化;在电池中进行的反应产生电流;有些化学反应还会发光。反过来人们又可以通过温度、压力、电、光等物理过程来控制 and 改变化学反应的情况。物质的化学性质决定于它的内部结构,即决定于物质内部分子、原子、电子的微观物理运动。这一切都说明化学现象和物理现象是密切相关的。作为化学科学中的一个分支,物理化学运用数学、物理学等基础学科的理论 and 实验方法,研究化学变化中的平衡规律和速率规律,以及这些规律与物质微观结构的关系。物理化学的内容主要包括三个方面:

(1) 化学热力学:化学热力学是物理化学的一个组成部分,它是研究自然界中与热现象有关的各种状态变化过程和能量转化所遵循的规律的科学。它以热力学三大定律为基础,这些定律应用于化学变化、相变化和体系状态的物理变化,即 pVT 变化,它提供了在宏观层次研究平衡的普遍规律。其任务是:① 研究能量转化的规律,不仅从数量上研究其守恒特点,还要从质量上研究能量的等级和品位的变化,以有效利用能量。② 研究过程的方向和限度、过程的方向和过程中能量品位的变化紧密相联。由此建立化学平衡和相平衡的理论。

(2) 化学动力学:主要研究化学反应速率和反应的机理问题,以及各种因素(如温度、压力、浓度、催化剂、声、光、电等)对反应速率的影响。

(3) 物质结构:以量子力学和统计力学为理论基础,来研究物质的内部结构,从而阐明化学现象的本质,以及微观结构与其宏观性质的相互关系。这一部分内容已从基础物理化学课程中划分出来,独立设课,因此本教材不包括物质结构方面的内容。

近几十年来,自然科学的各个领域发展十分迅速。各学科之间相互渗透、相互促进。现代谱学、激光、分子束、计算机等技术手段的涌现和应用,有力地推动了物理化学各个研究领域向着深度和广度发展。其发展趋势和主要特点是:宏观研究和微观研究相结合,更多地向微观层次深入;体相研究与表相研究相结合,更多地向表相延伸;静态研究与动态研究相结合,更多地向动态研究发展。物理化学与其他学科以及物理化学各分支之间相互渗透、交叉、融合,逐步形成许多新的知识增长点。因此,目前物理化学的理论和实践研究都进入了一个崭新的时代。当前,物理化学研究最活跃的领域和前沿是:分子动态物理化学、结构化学与分子谱学、催化科学与表面物理化学、理论化学(包括量子化学、化学统计力学、分子力学、远离平衡态的非平衡态物理化学等)。

§ 0.2 学习物理化学的方法

物理化学与无机化学、有机化学、分析化学等化学课程相比,有两个显著的特点:一是理论性、逻辑性强,概念多而且抽象;二是需要较深的数理基础,偏重于定量处理。初学者往往感到抽象难懂,要学好物理化学,在掌握其基本概念和重要公式的同时,还应学习本学科提出问题、考虑问题和解决问题的思路和方法,逐步培养自己独立思考和解决问题的能力。为了帮助读者学好物理化学,

将基本学习方法归纳为如下几点：

(1) 重视对基本概念和基本原理的理解。物理化学课程的每个单元都有其中心内容和与之相应的基本概念。只有弄懂每一个基本概念，才有可能将所学知识融会贯通，不要死记硬背书中的定义和公式。对一些难理解的内容可以展开讨论，在相互交流和争辩中加深对基本概念的理解和记忆。

(2) 注意公式的使用条件和物理意义。相对于其他基础课程，物理化学课程中的计算公式无疑要多一些，其中有些公式的推导过程比较烦琐。在学习这些公式时，不要过分地纠缠于具体的数学推导过程。对于公式的掌握应放在理解其物理意义和使用条件上。物理化学中的公式都有它独特的适用范围和使用条件，初学者应用公式进行计算和推导时，往往忽视它的使用条件而生搬硬套。因此在学习公式时，不仅要注意其推导过程，弄清公式的来龙去脉和公式之间的相互关系，还必须注意它的适用范围和限制条件。

(3) 抓住重点、循序渐进。在学习过程中要抓住各单元的重点，要了解本单元解决什么问题？有哪些重要公式？得到哪些结论？每学完一个单元，应对其主要内容进行简短的总结，抓住各单元的主要骨架，便会感到主次分明，条理清楚。另外各单元的内容之间是相互联系的，应及时把新学到的概念、原理、公式与已经掌握的知识联系起来认识。因此在学习新课之前，应及时复习前面课程的内容，反复思考，循序渐进，逐步达到深刻理解和融会贯通的境界。

(4) 多做习题。做习题是培养独立思考、联系实际、解决问题能力的重要手段，是整个学习过程不可少的环节。一个好的习题往往是前人对某课题多年探索和研究的结晶，通过习题可检查我们对课程内容的理解程度，并进一步加深对基本理论的理解和记忆。应提倡在认真复习的基础上，独立解题。

(5) 重视物理化学实验。自然科学中的基本理论是从实践中抽象出来的客观规律。物理化学课程教学和物理化学实验是不可

分割的有机整体。通过实验,可以亲自验证课堂上所学理论的正确性,训练基本操作的技能,掌握一些重要的实验方法,培养动手进行科学研究的能力。

学习的过程是自我完善的过程,需要不断总结经验,提高学习效率。通过物理化学的学习,除了全面掌握系统的物理化学知识以外,在学习能力上有所收获,是本课程的目的所在。

第一章 热力学第一定律及其应用

§ 1.1 热力学概述

1.1.1 热力学的特点

热力学是热现象的宏观理论,它揭示各种不同形式的能量之间相互转化时所遵循的规律。热力学的主要基础是热力学第一定律和热力学第二定律,这两个定律是人类经验的总结,虽然不能从理论上证明,但它有牢固的实验基础,其正确性已由无数的实验事实所证实,因此由热力学所得出的结论是可靠的。用热力学的基本原理研究化学现象以及与化学有关的物理现象,就构成了化学热力学。

热力学的研究对象是大量粒子的集合体,只研究物质的宏观性质,由此而得出的结论具有统计意义。对于只含少数粒子的研究对象,是不适于热力学的。其次,热力学只考虑过程发生以前的初始状态和变化完成以后的最终状态,以及过程进行的外部条件,而不管过程进行的具体细节和系统的内部结构,这使热力学方法简单易行,也正是由于这个特点,使热力学对自发过程的认识知其然而不知其所以然。另外在热力学所研究的变量中,没有时间变量,所以热力学只能说明过程的可能性,无法预测过程进行的速率。

经典热力学是唯象的科学,它只对现象本身及其联系做宏观的研究,而不考虑现象的本质。统计热力学的建立,使热力学对宏观量作出准确的微观解释变成了现实。所以统计热力学被称为热力学微观理论。

1.1.2 热力学基本概念

1.1.2.1 系统与环境

我们所研究的对象称为系统,系统以外的其余部分称为环境。通常所说的环境是指在系统以外且与系统相互作用的部分,因为讨论与系统毫无关系的其余部分没有什么意义。系统与环境之间一定有一个边界,这边界可以是实在的物理界面,也可以是虚构的界面。例如,在 O_2 和 N_2 的混合物中,我们以其中的 O_2 为系统,则 N_2 便是环境,此时系统与环境之间并不存在物理界面。

根据系统与环境的相互联系,可以把系统分为三种:

(1) 敞开系统:系统与环境之间既有能量交换,又有物质的交换,也就是说除了能量的流入流出以外,还可以有物质的流入流出。

(2) 封闭系统:系统与环境之间只有能量的交换,而无物质的交换,能量可以从环境传给系统,也可以从系统传给环境,但没有物质从系统中流入或流出,系统内物质的总质量保持不变。

(3) 隔离系统:系统与环境之间既没有能量的交换,也没有物质的交换,系统的一切变化都只能在系统内部进行。

系统是人为划定的,根据不同的需要可以划分不同的系统。例如,给烧杯中的水加热,若以水为系统,则为敞开系统;因为水不仅从环境中吸热,对环境做功,而且液面上还有水蒸汽与环境交换物质。如果以水和水蒸汽为系统,则系统与环境之间只能有能量交换,而无物质交换,因此为封闭系统。究竟如何选择系统,应根据客观情况的需要,以处理问题的方便为准则。另外还要注意系统必须是宏观的、有限的。

1.1.2.2 热力学平衡

在不改变环境条件的情况下,如果系统的所有宏观性质(如温度、压力和组成等)均不随时间而变化,这时我们认为系统处于热

力学平衡状态。热力学平衡实际上包括下列平衡：

(1) 热平衡：如果没有绝热壁存在，系统各处的温度都相等，且等于环境的温度，系统与环境之间，以及系统内部均没有热量传递。

(2) 力平衡：如果没有刚性壁存在，系统内各部分的压力都相等（渗透系统除外），且等于环境的压力，系统与环境之间，以及系统内部没有物质的宏观流动。

(3) 相平衡：物质在各相中的分布达到平衡，各相的组成和数量不随时间而变化。

(4) 化学平衡：化学反应达到平衡，系统的组成不随时间而变化。

只有以上四个平衡同时成立时，系统才处于热力学平衡态。

1.1.2.3 状态和状态函数

在热力学中，把含有大量粒子（分子、原子等）的系统作为一个整体来研究，用系统的宏观物理性质（如系统的化学组成、温度、压力、体积、密度等）来描述系统所处的状态。这些宏观物理性质称为系统的热力学性质。所谓系统的状态就是系统的所有热力学性质的综合表现，当系统的热力学性质都有确定值时，我们就说系统处于一定的状态。反之，若系统处于一定的状态，系统的所有热力学性质也就被惟一的确定了。因此系统的热力学性质又称为**状态性质**或**状态函数**。

根据状态性质的特点，可把它们分为两类：

(1) 广度性质（又称为容量性质）：其数值与系统内物质的量成正比的性质称为广度性质。例如体积、质量、热力学能、吉布斯函数等。广度性质具有加和性，即整个系统的某个广度性质的数值，是系统各部分该性质数值的总和。

(2) 强度性质：这类性质的数值仅取决于系统的特性，而与系统内物质的量无关，不具加和性，例如系统的温度、压力、粘度、密

度等。系统的两个广度性质之比往往得到系统的强度性质。例如，密度(质量/体积)、摩尔体积(体积/物质的量)、摩尔热力学能(热力学能/物质的量)、比热(热容/质量)等。

系统的状态性质之间不是彼此孤立的，而是相互联系的，当系统的某几个状态性质确定之后，其余的状态性质也具有确定值；当系统的某一个状态性质发生了变化，往往影响到其他的状态性质，也随之发生变化。例如，一定量的理想气体，温度、压力和体积可由理想气体状态方程 $pV = nRT$ 反映它们相互依赖的关系。系统温度的变化可能引起体积、密度、热力学能等状态性质的变化。由此可见，只需若干个状态性质就可描述系统所处的状态，称之为状态变量，其余的状态性质则可以表示为这些状态变量的函数，所以我们更习惯于把状态性质叫做状态函数。经验告诉我们，对于单组分(或组成不变的多组分系统)单相封闭系统，具有两个独立变量。更普遍一点说，对于不发生化学变化和相变化的封闭系统，用两个变量描述系统的状态，称为双变量系统。

状态函数的特点：

(1) 系统的状态确定以后，状态函数具有确定数值，而与此状态的历史无关。

(2) 系统从一个状态变化到另一个状态，则状态函数的改变量只取决于变化前的始态和变化后的终态，而与变化的途径无关。用 Z 表示某一状态函数，系统由状态 1 变到状态 2，则

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1$$

(3) 系统经过循环变化过程，所有状态函数均恢复原来的数值。即

$$\oint dZ = 0$$

(4) 状态函数具有全微分。例如：

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

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

式中第一项是在压力恒定时,由于温度的改变而引起体积的变化;第二项是在温度恒定时,由于压力改变而引起的体积变化。

1.1.2.4 过程与途径

系统由一个状态变化到另一个状态,我们说它经历了一个过程,变化前的状态称为始态,变化后的状态称为终态,变化的具体方式称为途径。

由于过程进行的条件不同,便有种种不同的过程,如:

(1) 等温过程:始态和终态的温度相等,且等于环境的温度。

(2) 等压过程:始态和终态的压力相等,且等于环境的压力。

(3) 等容过程:系统的体积始终保持不变。

(4) 绝热过程:系统和环境没有热交换。

(5) 循环过程:系统经过一系列的变化后,又回到原来的状态。

§ 1.2 热力学第一定律

1.2.1 热力学第一定律的表述

能量不能无中生有,亦不能无形消灭,它只能从一种形式转化成另一种形式,在转化过程中总能量保持不变。这一原理早为人们所知,但一直没有得到精确的实验证明。原因是功和热所用的单位不同,二者之间没有严格的当量关系。1840年焦耳(Joule)等人做了大量的实验,研究了热功转换的定量关系,总结出了热功当量。

热功当量: $1 \text{ cal(卡)} = 4.184 \text{ J(焦耳)}$

1850年科学界公认能量守恒定律。能量守恒定律即热力学第一定律,可表述为:第一类永动机是不可能造成的。所谓第一类永