



面向21世纪课程教材



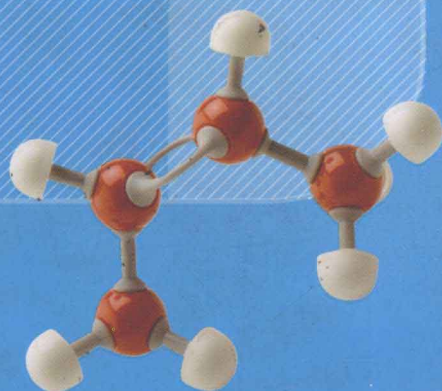
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

Physical Chemistry

物理化学

第2版

■ 万洪文 詹正坤 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



面向21世纪课程教材



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

Physical Chemistry

物理化学

第2版

W u l i H u a x u e

万洪文 詹正坤 主编



参编学校
(以笔画为序)

广西师范大学
河北师范大学

上海师范大学
河南师范大学

华中师范大学
湖南师范大学

参编人员

万洪文 王健吉 肖小明 沈鹤柏
覃海错 童汝亭 詹正坤



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书全面采用了万洪文教授提出的“化学平衡基本原理的教学新体系”。在第一版的基础上,对第一篇化学热力学进行了大幅度的调整和重写,由3章变为5章。全书共分五部分十一章,包括:第一篇化学热力学(热力学第一定律,热力学第二定律,多组分系统热力学,多相平衡系统热力学,化学反应系统热力学),第二篇统计热力学基础,第三篇胶体及界面化学,第四篇化学动力学(基元反应动力学,复杂反应动力学),第五篇电化学(基础电化学,应用电化学)。

本书可供高等师范院校物理化学课程教学使用,也可供其他高等院校相关专业教学参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/万洪文,詹正坤主编. —2版. —北京:高等教育出版社,2010.8

ISBN 978-7-04-029769-0

I. ①物… II. ①万…②詹… III. ①物理化学—高等学校—教材 IV. ①064

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第109118号

策划编辑	殷 英	责任编辑	殷 英	封面设计	赵 阳
版式设计	王 莹	责任校对	金 辉	责任印制	尤 静

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京四季青印刷厂

购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

开 本 787×1092 1/16
印 张 29
字 数 710 000

版 次 2002年7月第1版
2010年8月第2版
印 次 2010年8月第1次印刷
定 价 39.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 29769-00

第二版前言

物理化学是研究化学系统行为最一般的宏观、微观规律与理论,它是化学的理论基础。物理化学因其在化学学科中的特殊地位,其教学在化学类专业人才培养中具有举足轻重的作用。

我们编写的面向 21 世纪课程教材《物理化学》从 2002 年出版至今,在高等师范院校化学专业的教学中起到了积极的作用。为了适应高等教育发展的要求及吸收近年来物理化学教学研究成果,结合兄弟院校特别是使用该教材院校教师的建议对教材进行了修订。修订后的教材完全符合“化学专业教学基本内容”对物理化学课程的要求。修订工作主要有:

1. 删除了原教材中的[阅读材料]部分,将其中与教学基本内容密切相关的部分,用小号字列在相应章节中,方便选学。

2. 为更加便于教师讲授、学生自学,对原书第一篇化学热力学进行了大幅度的调整和重写,由 3 章变为 5 章。全面采用了万洪文教授提出的“化学平衡基本原理的教学新体系”。为了避免与自动发生的过程等一类概念相混淆,修订后的教材定义“自发过程”这一名词时,特别指出这一称谓强调系统在两状态间变化时具有对外作功的能力,即两状态间自发变化的趋势,而与系统在此两状态间变化的具体过程及是否对外作功无关。

万洪文教授提出的化学平衡教学新体系和发表的系列论文经过专家鉴定并获得国家优秀教学成果二等奖,在国内物理化学教学方面的著名教授(傅献彩、屈松生、江琳才、蒋亦芹等)参加的鉴定会上对该项成果给予了高度评价,认为:此项研究成果在国内外尚未见有系统报道,属于首创,其重要性在于创造性地完善和充实了化学平衡原理的基本规律,并形成了完整的教学体系,是一项开拓性的工作,它不仅具有重要的理论意义,同时对物理化学中化学平衡基本原理的教学将会起到指导作用,此项研究成果达到国际先进水平、建议推广应用。

3. 对第四篇化学动力学进行了较大的调整和重写,除唯象动力学一节外,其余部分都是在宏观的层面上介绍基元反应动力学规律及其在各类反应系统中的应用。直接从基元反应的层次上介绍化学动力学基本原理和处理动力学问题的基本方法。

修订工作主要由万洪文、詹正坤负责。对为本书修订提出建议、意见及帮助的教师和学生表示衷心的感谢。

由于能力所限,虽经修订,书中谬误及不当之处仍难避免,欢迎读者批评、指正。

编者

2009. 11. 20

第一版编者的话

作为化学学科中的一个重要分支学科,物理化学以丰富的化学现象和系统为对象,借助数学、物理等基础科学的理论及所提供的实验手段来研究化学科学中的原理和方法,研究化学系统行为最一般的宏观、微观规律与理论,它是化学的理论基础。从化学科学的发展历史可以看出,物理化学承担着建立化学科学基础理论的重要任务,正是由于物理化学学科的形成,才使化学从经验科学的境地摆脱出来,使整个化学科学的面貌为之一新。现代化学的发展日益求助于相关学科之间的交叉、渗透、融合,物理化学的理论方法及实验技术越来越广泛地为其他化学学科熟练地应用,更充分地发挥出基础理论的指导作用。

物理化学课在化学人才培养过程中负有极重要的作用,通过物理化学的教学与训练,使培养出的化学人才具有较好的理论素养。实践证明,凡是具有较好物理化学素养的大学本科毕业生,适应能力强,后劲足。由于有较好的理论基础和思维方法,使他们容易触类旁通、自学深造,能较快适应工作的变动,开辟新的局面。

未来的化学人才决不能只满足于记住那些描述性的化学知识,满足于对化学基本理论和方法的一般了解,必须更深入、更准确地了解化学科学中基本原理的实质和化学行为所遵循的最一般的规律,必须熟练掌握处理化学问题最基本的方法和实验手段。这样才能对所学知识不光知其然,且知其所以然;才能举一反三,使自己具备去发现、去继续学习的能力。化学专业中物理化学课程正是系统阐述化学基本理论和基本方法的专门课程,所以在化学人才思维能力、实验能力、创造能力的形成的过程中,具有其他学科无法替代的重要作用。

本书包括以下五个部分的基本内容:化学热力学、统计热力学基础、胶体与界面化学、化学动力学、电化学。这五个部分基本上都是按基本原理、应用领域、发展前沿这样一条思路展开的。每一部分原理内容相对集中,使对理论的阐述更系统、更完整。在应用领域的展开,既训练了方法,又加深了学生对理论实质的了解。我们认为,这种编排使教和学的人都目的明确,思路清晰。

1. 强化基础,求精求准 由于现代化学学科理论及技术的快速发展,新的分支学科、新的有发展潜力的领域不断涌现。高等院校的化学专业已不可能将培养各个方面的专门人才作为其教学工作的目标,而只能把重点放在化学基础理论、基本知识、基本技能的教育上。物理化学中热力学、动力学、统计热力学就是化学专业的理论基础。如果一个学生有了坚实的基础,并将这些化学理论变为自身的一种思维方式,那么,他们就会具有获取其他各种专门化知识(电化学、表面化学、催化、光化学……)的能力。能力是具体的,它离不开基础,大学阶段加强基础对提高学生素质和能力是绝对必需的。我们认为,大学本科阶段的教育正是为学生将来成为各方面的专家打基础,通过四年化学专业的学习之后,虽然他们还不是化学各个领域的专家,但却应具备成为各方面专家的基础和能力。我们在物理化学课程内容改革上就应该牢牢地抓住这一点,把化学学科中的基础理论、基本方法放在最突出的地位上。

重视基础并不等于在讲述各部分基础理论、基本方法时要面面俱到、细枝末节无一遗漏。在有限的时间、有限的篇幅要做到全而又全,可能在短期内使学生获得好的应试成绩,但从长远来

看,对培养学生的能力(自学能力,思维能力)极为不利。实际上,学生只是记住了各个定律的结论,并未真正理解那些基本理论的实质,并未真正掌握那些必备的基本方法,碰到实际问题时仍然是束手无策。

2. 联系前沿,立足基本 敢于和善于创新是21世纪科技人才应具备的基本素质。如果大学教学内容陈旧,那么培养学生创新精神就是一句空话,因此,物理化学课应该把该领域当代的最新发展介绍给学生。随着计算机、各种波谱、电子技术、激光等技术手段不断更新,极大地促进了物理化学向深度和广度发展,而物理化学课不可能将所有前沿领域的创新成果一一介绍。作为大学物理化学,一定要把着眼点放在发展前沿所涉及的新观念、新思想、新方法上。选择有代表性的科学研究成果,将其转变为教育形态以学生能想象、能理解的方式展开。虽然新的分支学科不断涌现、前沿领域日新月异,但它们的根都深植于那些并不深奥的基础理论和并不复杂的基本方法之中,我们要在基础层次上寻找前沿内容的根。

3. 重在思路,贵在方法 物理化学是化学学科中一门高度量化的理论课程,有大量的定律和公式。我们认为,在阐述基本原理时应更多地注意讲清整个问题的思路:介绍问题的提出背景,综合实验、作出假设、形成理论的思维方法,把理论应用于理想、非理想体系的实际过程,让学生能迅速抓住原理的基本脉络,理解其实质。讲清分析论证问题的思维方法,引导学生积极思维,逐步深入,最后得出结论,这样,学生不仅学到有关知识,而且学到了探索问题的思路和方法,培养了解决问题的能力。

现代社会知识激增,新事物层出不穷。特别是对从事化学工作的人来说,面对如此浩瀚的物质世界和无穷尽的化学变化,我们不可能,也不必要把所有新的、未知的东西都装进自己的脑子里,迫切需要的是获取新知识并加以应用的能力,训练与提高这种能力的教育常被称为“方法教育”。在学习物理化学基本原理的同时,掌握分析思考问题的过程、掌握本学科领域最基本的理论方法,减少知识的内存,增加原理与方法的内存,实际上使学生得到了宝贵的获取外存知识的能力,这将使他们终身受益。

4. 经典理论,刻意创新 随着科学技术的飞速发展,物理化学已成为各化学分支理论与方法的基础,在几乎所有物理化学教材中,无一例外都把物理化学的主要研究内容归纳为三个方面的问题,而列在第一位的均是研究化学反应的方向和限度。这正是物理化学课程中“热力学”部分应介绍的内容,以往的教材大都花费大量篇幅讲热力学第一、第二定律及应用(大多数教材中,这部分内容都占30%~40%),但恰恰是在与化学反应方向和限度有关的基本概念上存在诸多模糊和混淆。我们采用了万洪文教授提出的“化学平衡教学新体系”(该教学体系和相关的系列论文经过专家鉴定并给予了高度评价,获得国家级优秀教学成果二等奖),将自然界中的热力学过程以两个不同角度进行分类:按系统两状态间具体过程的性质来分,分为可逆、不可逆过程;按系统两状态间变化的自发性来分,分为自发过程、非自发过程,并指出这是两个不同的问题。系统两状态间变化的自发方向及限度仅取决于系统的初终态的热力学性质(是否具有作功能力),而与过程的具体途径无关,而两状态间具体过程的性质(可逆与不可逆)除与系统的初终态有关外,还取决于具体过程是否留下功变热的痕迹,即与过程发生具体途径有关。按照这条线索展开,使整个热力学部分条理清晰,每个概念都意义准确,每个公式判据的使用条件都明确无误。物理化学教材中一向被认为难写(对编著者)、难学(对学生)的热力学部分,由于采用富有创见、条理清晰、易学易懂的新体系而成为其最富特色之处。

5. 传统知识,提高起点 化学动力学是物理化学中发展最活跃的领域,这一部分内容直接由基元反应动力学规律切入,分两个层次逐一介绍了化学动力学的基本内容与发展现状。一改多数教科书遵循化学动力学发展历史,沿唯象动力学、基元反应动力学、反应速率理论及应用领域这样一条线索的展开方式,直接从基元反应的层次上展开化学动力学基本原理和处理动力学问题的基本方法,唯象动力学(复杂反应的动力学规律及实验方法)则作为基元反应动力学规律的自然延伸,变得水到渠成,易于掌握。采用这样的体系,既避免了把唯象动力学和基元反应动力学交叉放在一起容易引起误解的弊病,又清楚地表明了其属于对不同层次动力学行为的研究,同时增加、深化了基元反应动力学规律的介绍。

本书采用了 SI 单位制,实行国家技术监督局颁发的 GB 3102.8—93《关于分子物理学与物理化学的量与单位》的规定。例如,根据 IUPAC 在 1982 年的建议,以 10^5 Pa 作为标准压力。本书中所涉及的标准压力 $p^\ominus$ 就是采用了这一建议,包括所引用的热力学数据都是根据这一规定修正后的结果。同时,对所涉及物理量的单位及符号都规范了要求。

除教学基本要求的内容外,用“*”号标出的章节是可以选择的内容,一些深入提高的内容,采用与正文不同字体,而阅读材料部分是拓宽知识面的内容。

参加本书编写的有:华中师范大学万洪文(第一章)、詹正坤(第二、三章、阅读材料 1、2、3)、河南师范大学王键吉(第四、五章)、上海师范大学沈鹤柏(第六章、阅读材料 4、5、6)、湖南师范大学肖小明(第七章、阅读材料 7)、广西师范大学覃海错(第八章)、河北师范大学童汝亭(第九、十章、阅读材料 8),全书由万洪文、詹正坤统稿。

本书由南京大学傅献彩教授、北京大学高盘良教授、南开大学朱志昂教授审阅了书稿,并提出了十分宝贵的意见,在此表示衷心的感谢。

本教材是在面向 21 世纪教学改革进程中诞生的,编者力求使本教材具有较高的水平,以适应教学改革的需要,由于水平所限,本书与编者的期望尚有不少差距,书中谬误之处难免,欢迎批评、指正。

作者

2002. 1. 20

目 录

第一篇 化学热力学

第 1 章 热力学第一定律	2	第 2 章 热力学第二定律	34
第 1 节 热力学基本概念	2	第 1 节 Clausius 不等式与熵	34
1.1.1 系统与系统的性质	2	2.1.1 实际过程都是热力学不可逆 过程	34
1.1.2 系统的状态	3	2.1.2 热力学第二定律的典型表述	36
1.1.3 状态函数	3	2.1.3 Carnot 原理	36
1.1.4 过程与途径	4	2.1.4 状态函数——熵	37
1.1.5 热与功	6	2.1.5 熵增原理	39
1.1.6 体积功的计算	6	2.1.6 熵流与熵产生	40
练习	8	练习	42
第 2 节 热力学第一定律	9	第 2 节 熵变的计算与应用	42
1.2.1 热力学能	9	2.2.1 等温可逆过程熵变的计算	43
1.2.2 热力学第一定律	9	2.2.2 变温可逆过程熵变的计算	43
1.2.3 焓	10	2.2.3 不可逆过程熵变计算举例	44
1.2.4 热容	11	2.2.4 规定熵	48
练习	12	练习	49
第 3 节 气体系统中的应用	12	第 3 节 自由能函数与自由能判据	50
1.3.1 理想气体	13	2.3.1 Gibbs 自由能与过程性质的 判据	50
1.3.2 理想气体的等温过程	13	2.3.2 Helmholtz 自由能与过程性质 的判据	51
1.3.3 理想气体的绝热过程	14	2.3.3 自发过程与作功能力	52
1.3.4 Carnot 循环	16	2.3.4 过程自发方向与限度的判据	53
1.3.5 实际气体	17	2.3.5 两类判据的关系	54
练习	19	练习	55
第 4 节 化学反应系统中的应用	19	第 4 节 热力学函数间的关系	56
1.4.1 标准摩尔反应焓	20	2.4.1 热力学基本方程	56
1.4.2 焓的规定值	20	2.4.2 特征偏微商和 Maxwell 关系式	57
1.4.3 标准摩尔反应焓的计算	22	2.4.3 应用举例	57
1.4.4 等温化学反应	25	练习	59
1.4.5 非等温化学反应	27		
1.4.6 相变过程	28		
练习	30		
练习题	30		

第 5 节 自由能函数改变值的计算及 应用	60	4.1.2 相律及应用	90
2.5.1 基本计算公式	60	4.1.3 相图概述	92
2.5.2 等温简单状态变化过程	61	练习	93
2.5.3 相变过程	62	第 2 节 单组分多相平衡系统	94
2.5.4 等温等压下的化学反应	63	4.2.1 一般讨论	94
练习	63	4.2.2 两相平衡时温度与压力的 关系	95
练习题	64	4.2.3 单组分相平衡系统举例	96
第 3 章 多组分系统热力学	66	4.2.4 连续相变	98
第 1 节 偏摩尔量与化学势	66	练习	100
3.1.1 组成标度	66	第 3 节 两组分气-液平衡系统	100
3.1.2 偏摩尔量	67	4.3.1 两组分多相平衡系统的一般 讨论	101
3.1.3 化学势	68	4.3.2 两组分两相平衡系统温度、 压力与组成的关系	102
3.1.4 化学势判据	70	4.3.3 理想液态混合物的相图	103
3.1.5 化学势与温度、压力的关系	71	4.3.4 实际液态混合物的相图	104
练习	72	4.3.5 不完全互溶双液系统的 相图	105
第 2 节 气体混合物热力学	72	第 4 节 两组分液-固系统相图	106
3.2.1 理想气体系统	72	4.4.1 形成简单低共熔混合物的 液-固系统相图	107
3.2.2 纯实际气体系统	73	4.4.2 形成固态溶液的液-固系统 相图	107
3.2.3 逸度因子及其求法	74	4.4.3 水-盐系统相图	108
3.2.4 实际气体混合物	75	4.4.4 复杂相图	109
练习	76	练习	110
第 3 节 液体混合物热力学	77	第 5 节 三组分系统的相平衡	110
3.3.1 纯液体的蒸气压与化学势	77	4.5.1 三组分系统的组成表示法	111
3.3.2 蒸气压与组成的关系	77	4.5.2 三组分盐水系统相图	111
3.3.3 理想液体混合物	79	4.5.3 三液系统相图	113
3.3.4 实际液体混合物	79	练习	114
练习	81	练习题	114
第 4 节 稀薄溶液热力学	81	第 5 章 化学反应系统热力学	119
3.4.1 理想稀薄溶液	81	第 1 节 摩尔反应 Gibbs 自由能的计算	119
3.4.2 实际溶液	82	5.1.1 Gibbs 自由能的规定值	119
3.4.3 稀溶液的依数性	84	5.1.2 标准摩尔反应 Gibbs 自由能 (298.15 K) 的计算	120
练习	86	5.1.3 标准摩尔反应 Gibbs 自由	
练习题	86		
第 4 章 多相平衡系统热力学	89		
第 1 节 多组分多相平衡	89		
4.1.1 描述相平衡系统状态的 独立变量	89		

能与温度的关系	121	5.4.2 系统压力对平衡的影响	133
练习	123	5.4.3 组成对平衡的影响	134
第2节 化学反应的自发方向和限度	123	5.4.4 应用示例	134
5.2.1 化学反应 Gibbs 自由能和 反应的亲和势 A	123	练习	137
5.2.2 化学反应过程中 Gibbs 自由 能变化	124	第5节 对化学反应平衡的讨论	137
5.2.3 化学反应等温方程	125	*5.5.1 平衡的稳定性	137
*5.2.4 化学反应的不可逆程度	126	5.5.2 多个化学反应共存系统中的 化学平衡	140
练习	127	5.5.3 生物系统中的化学平衡 问题	142
第3节 化学反应标准平衡常数	127	*第6节 线性不可逆过程热力学	143
5.3.1 气体反应的平衡常数	127	5.6.1 非平衡系统的局域平衡 假定	144
5.3.2 液相(或固相)混合物与溶液 中反应的平衡常数	129	5.6.2 Onsager 倒易关系与最小 熵产生原理	145
5.3.3 多相反应的平衡常数	130	5.6.3 输运过程	147
练习	132	练习	148
第4节 各种因素对化学反应平衡 的影响	132	练习题	149
5.4.1 温度对平衡的影响	132		

第二篇 统计热力学基础

第6章 统计热力学基础	154	关系	172
第1节 统计力学基础知识	154	6.3.2 零点能选择所产生的影响	174
6.1.1 统计系统分类及系统状态	154	6.3.3 配分函数的析因子性质	175
*6.1.2 预备知识	155	6.3.4 各种运动形式配分函数的 计算	176
6.1.3 Boltzmann 关系式	157	练习	180
6.1.4 微观粒子运动状态的描述	158	第4节 热力学函数的统计计算	180
6.1.5 系统的微观状态数 Ω	161	6.4.1 统计计算中的几个问题	180
练习	163	6.4.2 单原子分子热力学函数的 统计计算	182
第2节 Boltzmann 分布律	163	6.4.3 双原子分子热力学函数的 统计计算	183
6.2.1 最概然分布	164	练习	185
6.2.2 平衡分布	165	第5节 热力学定律的统计力学解释	185
6.2.3 Boltzmann 统计与量子统计	167	6.5.1 热与功	185
6.2.4 配分函数及其物理意义	169	6.5.2 熵	186
6.2.5 Boltzmann 分布律的简单 应用	170	6.5.3 自由能与等温化学平衡	187
练习	171	练习	189
第3节 分子配分函数的计算	172		
6.3.1 热力学量与配分函数的			

* 第6节 系综方法介绍	189	函数的关系	191
6.6.1 基本概念	189	6.6.4 正则配分函数的计算	192
6.6.2 正则系综和正则配分函数	190	练习题	194
6.6.3 系统热力学量与正则配分			

第三篇 胶体及界面化学

第7章 胶体及界面化学	198	等温方程	224
第1节 界面现象及界面自由能	198	*7.3.5 界面吸附通用等温式	225
7.1.1 界面自由能	198	练习	226
7.1.2 界(表)面效应	200	第4节 胶体性质和结构	227
7.1.3 弯曲液体表面的附加压力	203	7.4.1 胶体分散系统	227
7.1.4 弯曲液体表面上的蒸气压	205	7.4.2 电动现象和双电层结构	228
7.1.5 润湿作用	207	7.4.3 胶体的结构	231
练习	209	7.4.4 溶胶的稳定性和聚沉现象	232
第2节 溶液的界(表)面吸附	210	7.4.5 溶胶的光学及动力性质	235
7.2.1 溶液的界(表)面吸附	210	练习	237
7.2.2 Gibbs 吸附公式	211	第5节 大分子化合物性质与大分子	
7.2.3 表面活性物质的基本性质	212	化合物溶液	237
*7.2.4 表面活性剂的作用	215	7.5.1 平均相对分子质量	238
*7.2.5 分子有序组合体	218	7.5.2 大分子化合物溶液的渗	
练习	219	透压	239
第3节 固体表面吸附	220	7.5.3 大分子化合物溶液的黏度	241
7.3.1 物理吸附与化学吸附	220	7.5.4 盐析和胶凝	241
7.3.2 Langmuir 吸附等温式	221	练习	243
7.3.3 BET 吸附等温式	223	练习题	243
7.3.4 吸附热及其他形式的吸附			

第四篇 化学动力学

第8章 基元反应动力学	248	定律	257
第1节 基本概念	248	8.2.4 Arrhenius 活化能	258
8.1.1 化学反应速率	248	8.2.5 微观可逆性原理	260
8.1.2 化学反应速率方程	249	练习	260
8.1.3 基元反应	251	第3节 反应历程	261
练习	251	8.3.1 “反应历程”一词的含义	261
第2节 基元反应动力学规律	251	8.3.2 平行反应	261
8.2.1 浓度与反应速率——质量		8.3.3 对峙反应	263
作用定律	251	8.3.4 连续反应	265
8.2.2 反应动力学	253	8.3.5 反应历程的近似处理方法	267
8.2.3 温度与反应速率——Arrhenius			

8.3.6 推测反应历程·····	270	第2节 溶液中的反应·····	306
练习·····	271	9.2.1 碰撞理论应用于溶液反应·····	306
第4节 气相反应的简单碰撞理论·····	272	9.2.2 过渡状态理论应用于溶液 反应·····	308
8.4.1 双分子反应的简单碰撞 理论·····	273	第3节 链反应·····	310
8.4.2 对理论的分析与检验·····	274	9.3.1 链反应的表现特征·····	310
8.4.3 单分子反应理论·····	276	9.3.2 链反应的基本步骤·····	311
练习·····	277	9.3.3 直链反应及其动力学特征·····	312
第5节 过渡状态理论·····	278	9.3.4 支链反应与爆炸·····	314
8.5.1 势能面·····	278	练习·····	315
8.5.2 气相反应过渡状态理论·····	280	第4节 光化学反应·····	316
8.5.3 对理论的进一步讨论·····	281	9.4.1 光化学基本概念与基本 定律·····	316
*8.5.4 分子反应动态学简介·····	283	9.4.2 光物理过程与初级光化学 过程·····	318
练习·····	286	9.4.3 光化学反应动力学与光 稳定态·····	320
第9章 复杂反应动力学·····	290	9.4.4 大气光化学·····	322
第1节 唯象动力学·····	290	练习·····	323
9.1.1 经验速率方程·····	290	第5节 催化反应·····	324
9.1.2 动力学实验中物理性质的 应用·····	293	9.5.1 催化作用介绍·····	324
9.1.3 浓度对总反应速率的 影响——实验安排·····	295	9.5.2 均相催化反应·····	325
9.1.4 浓度对总反应速率的 影响——数据处理·····	297	9.5.3 酶催化反应·····	326
9.1.5 温度对总反应速率的影响·····	301	9.5.4 气-固相催化反应·····	328
*9.1.6 快速反应动力学测试 方法·····	303	练习·····	332
练习·····	305	练习题·····	333

第五篇 电 化 学

第10章 基础电化学·····	338	第2节 活度和活度因子·····	346
第1节 电解质溶液的电导·····	338	10.2.1 电解质溶液理论简介·····	346
10.1.1 离子的电迁移与迁移数·····	338	10.2.2 平均离子活度 $a_{\pm}$ 与平均离子 活度因子 $\gamma_{\pm}$ ·····	349
10.1.2 电导、电导率·····	341	10.2.3 Debye - Hückel 极限公式·····	351
10.1.3 摩尔电导率·····	342	练习·····	353
10.1.4 离子独立运动定律·····	343	第3节 电池电动势·····	353
10.1.5 电导的测定及应用·····	344	10.3.1 可逆电池·····	354
练习·····	346		

10.3.2 可逆电极	355	11.1.4 pH 的测定	384
10.3.3 可逆电池电动势及其产 生理	356	* 11.1.5 离子选择性电极	387
10.3.4 Nernst 公式	357	* 11.1.6 细胞膜电势	388
练习	358	练习	389
第 4 节 电极电势与可逆电池热力学	359	第 2 节 实际电解过程	390
10.4.1 电极电势	359	11.2.1 电解时电极上的反应	390
10.4.2 电池电动势的计算	360	11.2.2 电沉积、电解冶炼	392
10.4.3 浓差电池电动势的计算	362	* 11.2.3 无机电合成	394
10.4.4 液体接界电势	364	* 11.2.4 有机电合成	396
10.4.5 电动势与热力学函数的 关系	365	练习	398
练习	366	第 3 节 电化学腐蚀与防护	398
第 5 节 电极的极化	367	11.3.1 电化学腐蚀原理	399
10.5.1 极化与超电势	367	11.3.2 金属的稳定性	400
10.5.2 浓差极化	370	11.3.3 材料的表面处理	402
10.5.3 电化学极化	372	11.3.4 电化学保护	404
练习	375	练习	405
练习题	375	第 4 节 化学电源	406
第 11 章 应用电化学	379	11.4.1 化学电源的特点	406
第 1 节 电动势测定及应用	379	11.4.2 一次电池	407
11.1.1 电动势的测定方法	379	11.4.3 二次电池	410
11.1.2 电池与电池反应	381	11.4.4 锂离子二次电池	411
11.1.3 化学反应热力学性质的 测定	382	11.4.5 燃料电池	413
		练习	417
		练习题	417
主要参考书目	420		
附录	421		
附录一 待定乘子法求条件极值	421		
附录二 国际单位制	422		
附录三 某些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$ 及 $C_{p,m}^\ominus(p^\ominus, 298.15\text{ K})$	424		
附录四 标准电极电势表	434		
附录五 一些物质的自由能函数 $-[G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0\text{ K})]/T$ 和 $\Delta H_m^\ominus(0\text{ K})$	436		
索引	439		

第一篇

化学热力学

热力学(thermodynamics)是研究热与其他形式能量相互转化所遵循规律的一门学科。经典热力学(简称热力学)的研究集中在平衡态和可逆热力学过程。而不可逆过程热力学则是研究客观世界中广泛存在的非平衡态和不可逆热力学过程。

热力学起源于1824年Carnot(卡诺)对热机效率的研究,这时的热力学研究限于热与机械功之间的相互转化。直到19世纪末,随着电能、化学能、生物能以及其他形式能量的发现和应用,热力学研究的范围才得到很大的扩展。经典热力学的理论基础主要是两个基本定律:

热力学第一定律,即能量守恒与转化定律,是研究热与其他形式能量间相互转化的守恒关系;热力学第二定律,是热与其他形式能量相互转化的方向和限度的规律。

热力学第一定律与热力学第二定律是人类经验的总结,有着牢固的实验基础。从这些定律出发,通过严密的逻辑推理可以得出很多热力学函数关系式,这些函数关系式所表明的变化规律在解决实际问题时是非常有效的工具。

热力学的基本原理在化学现象以及和化学现象有关的物理现象中的应用称为化学热力学。化学热力学主要解决三个问题:

(1) 利用热力学第一定律解决热力学系统变化过程中的能量计算问题。重点解决化学反应热效应的计算问题。

(2) 利用热力学第二定律解决系统变化过程的可能性问题,即过程的性质问题。重点解决化学反应变化自发方向和限度的问题。

(3) 利用热力学基本原理研究热力学平衡系统的热力学性质以及各种性质间相互关系的一般规律。

热力学采用宏观的研究方法:依据系统的初始、终了状态及过程进行的外部条件(均是可以测量的宏观物理量)对系统的变化规律进行研究。它不涉及物质的微观结构和过程进行的机理。热力学的这一特点就决定了它的优点和局限性;热力学是根据人类实践经验并借助数学知识,用逻辑推理方法得出的热力学规律,因而其结论绝对可靠。但正因为不涉及物质的微观结构,所以不能对热力学规律作出微观说明。换句话说,热力学只能告诉人们,系统在一定条件下的变化具有什么样的规律,而不能回答为什么具有这样的规律。热力学只能告诉人们,在某种条件下,变化是否能够发生;若能发生,进行到什么程度,但不能告诉人们变化的速率及变化所经过的历程。

第1章 热力学第一定律

第1节 热力学基本概念

1.1.1 系统与系统的性质

1. 系统与环境 热力学所研究的具体对象,是由大量微观粒子组成的宏观物体与空间。而且,热力学通常根据所面对问题的需要和处理问题是否方便,来划定要研究对象的范围。把这部分物质、空间与其余的分开,这样划定的研究对象称为系统(system),又称体系。系统之外与系统密切相关的部分,则称为环境(surroundings)。区分系统与环境的界面可以是真实的,也可以是假想的;可以是静止的,也可以是运动的。

根据系统与环境间的相互关系,可以对系统进行分类:

完全不受环境影响,并与环境之间没有物质和能量交换的系统称为隔离系统(isolated system)或孤立系统。

与环境间没有物质交换,只有能量交换的系统称为封闭系统(closed system)。

与环境间既有物质交换,又有能量交换的系统称为敞开系统(open system)或开放系统。

2. 系统的性质 热力学在对系统进行描述时,不是用系统的微观性质,如原子半径、原子间距离、所处能态等,而是用系统的宏观性质(macroscopic properties),如系统的体积、压力、温度、黏度、表面张力等来描述它的状态。这些性质可分为两类:

广度性质(extensive properties):例如质量(m)、体积(V)、热力学能(U)、熵(S),等。此类性质与系统内物质的量(n)有关,在一定的条件下具有加和性。如系统的体积与系统物质的量成正比,并等于系统中各部分体积之和。所以,欲确定系统的广度性质必须指明系统中物质的量。

强度性质(intensive properties):系统的某些性质,如温度(T)、压力(p)、黏度(η)、密度(ρ)等,取决于系统自身的特性,与系统物质的量无关。例如,系统的温度在系统各处都具有相同的数值,它与系统内物质的量无关。因此,欲确定此类性质,不需指明系统中物质的量。同时,当某种广度性质除以总质量(m)或物质的量(n)之后,就成为强度性质,分别称为比量,例如比体积(V/m)、摩尔体积(V/n)等。

3. 可直接测量的性质

(1) 物质的量(n),单位是 mol(摩尔)。使用物质的量时,必须指明基本单元。基本单元可以是分子、离子、原子、电子及其他粒子,或是这些粒子的特定组合。例如计算固体硫酸铜的物质的量,常用 CuSO_4 作为基本单元,有时也用 $\frac{1}{2} \text{CuSO}_4$ 作为基本单元。

(2) 压力(p),单位是 Pa(帕斯卡)。标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$,过去常用的单位,大气压(atm)等于 101.325 kPa 。

(3) 体积(V),单位是 m^3 (立方米)。实际工作中也常用 dm^3 , L (升)和 mL (毫升)。

(4) 温度:实践经验告诉人们,当两个系统分别与第三个系统达到热平衡时,这两个系统之间也处于热平衡(被称为热力学第零定律)。这表明三个系统具有一种相同的性质,这种表示系统冷热程度的性质叫温度。国际单位制采用热力学温标(T),单位是 K (开尔文)。

4. 相 系统中物理性质和化学性质完全均匀(指在分子水平上均匀混合的状态)的部分称为相(phase)。相与聚集态是不同的概念,例如,将蔗糖和食盐混合,混合物的聚集态是固态,但混合物中蔗糖与食盐分别是两个不同的相。固态可以是不同的相,石墨与金刚石都是固态碳,但它们是不同的相。根据系统中包含相的数目将系统分为:均相系统(单相系统)、非均相系统(多相系统)等。

1.1.2 系统的状态

对于一个指定的宏观热力学系统,它所表现的宏观性质都是可以测量的。例如封闭在一容器中的气体,其体积 V 、压力 p 及温度 T 等宏观性质都具有一定的数值,这一组性质也同时确定了系统的一个宏观状态。所以系统的状态实际上是系统全部性质的综合体现。

1. 热力学平衡态 经验表明:一个宏观性质在空间不均匀的隔离系统,其状态将随时间变化,经过足够长的时间后,变化会停止。隔离系统达到的这样一种不存在宏观量的流,不再随时间变化的状态,称之为热力学平衡态(thermodynamic equilibrium state)或简称平衡态,否则称为非平衡态。

热力学中要求平衡态必须同时满足热平衡(系统内如果不存在绝热壁,则各处温度相等)、力学平衡(系统内如果不存在刚性壁,则各处压力相等)、相平衡与化学平衡,总之处于平衡态的系统中不存在宏观量的流。对于非隔离系统,则看成是从一个大的隔离系统中划分出来的一部分,其余部分就是环境,隔离系统处于平衡态,则作为其一部分的非隔离系统当然也处于平衡态。从上面的分析可以看出,对处于平衡态的非隔离系统,除系统的性质必须不随时间变化外,当把系统从环境中隔离出来时,系统的性质也必须不会发生变化。

由于经典热力学讨论的实际上是平衡态系统的性质,所以在以后的表述中论及系统的“状态”时,如果不特别标明一般都是指热力学平衡状态。

需要说明的是下面一类系统:常温常压下的金刚石(可自发转化为石墨);常温常压下的氢氧混合气体(有自发反应的倾向);常压下 -10°C 的过冷水(可自发变成冰)等。这些系统中都存在自发变化的倾向,但无宏观的流,它们都是不稳定的平衡系统(亚稳态)。这类系统不稳定的状态还能存在一定的时间,宏观性质也不改变。在这段时间内可以按热力学平衡状态处理。

2. 稳态或定态 考察一根均匀的金属棒,其两端分别与温度不同的大热源接触,经过足够长的时间以后,沿金属棒方向建立了均匀的温度梯度,但金属棒的性质(包括棒上各处的温度)不再随时间变化,这时金属棒(封闭系统),并不处于平衡态,因为当金属棒与热源脱离接触时,棒上各部分的温度会改变。我们把这种非平衡态中,虽然有宏观量的流(如金属棒中的热流),但系统中各点的宏观性质不随时间变化的状态叫做稳态(steady state)或定态。

1.1.3 状态函数

对于一个确定的系统,众多性质间并不是完全无关的(其状态性质之间的定量关系称为该

系统的状态方程,例如 $pV = nRT$ 就是理想气体系统的状态方程式)。因此,只要用少数几个独立的性质就可以确定一个系统的状态 (state),从这个意义上讲,系统性质又被叫做状态参量。同时,对确定状态的系统,其宏观性质也由状态所确定,且是状态的单值函数。这些由系统状态所确定的宏观性质也被叫做状态函数 (state function),例如系统的体积 V 、压力 p 及温度 T 等都是状态函数。

对于没有化学反应的单相纯物质封闭系统,要规定其状态需三个独立性质(二个强度性质、一个广度性质),一般都采用温度 (T)、压力 (p) 和物质的量 (n) 为独立变量,这时系统的任一状态函数 (Z) 可表示为这三个变量的函数,即, $Z = f(T, p, n)$ 。对于封闭系统,在状态变化时由于物质的量保持不变,所以上述函数可以简化为

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

Z 是状态函数,这一特征表明它应具有全微分的性质:

(1) 当系统状态发生微小变化时,状态函数的改变值可以用 dZ 表示。

(2) 系统由状态 1 (Z_1, T_1, p_1) 变到状态 2 (Z_2, T_2, p_2) 时:

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1 = \int_1^2 dZ$$

(3) 对 $Z = f(T, p)$

$$dZ = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial f}{\partial p} \right)_T dp \quad \text{及} \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial f}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_p \right]_T$$

以上全微分性质清楚地表明:状态函数的值仅与系统的现在状态有关,而与系统状态是如何变化而来以及将如何变化无关;状态函数的改变值只取决于系统的初、终态,而与变化所经历的细节无关。必须指出,一个性质是否是状态函数,即其微分是否是全微分,只能由实验结果来判断,而决不是数学推导的结果。换言之,全微分的性质只是确切地表达了状态函数的性质而已。

1.1.4 过程与途径

系统状态发生的变化称为过程 (process),而完成变化过程的具体步骤或细节称为途径 (path)。实际问题的表达中,过程与途径有时并不严格区分,常将途径称为过程。

1. 常见过程 由于系统的变化过程多种多样,在热力学中为了便于讨论,常在“过程”二字之前加上一系列定语以表明变化过程的特点。例如:

系统与环境间不存在热量传递的过程叫做绝热过程 (adiabatic process),初态与终态是同一状态的过程称为循环过程 (cyclic process),初态温度与终态温度相同且等于环境温度的过程叫等温过程 (isothermal process),初态压力、终态压力与环境压力都相同的过程叫等压过程 (isobaric process),系统体积不变的过程叫等容过程 (isochoric process)。

按系统内物质变化的类型,将系统状态的变化过程分为:简单状态变化过程(实际上是指无相变、无化学变化、无其他功的变化过程,又称单纯 pVT 变化过程)、相变过程和化学变化过程三类。

2. 准静态过程 当系统在状态变化过程中的每一时刻都处于平衡态时,这种过程叫做准静态过程,这是一种理想化了的过程,实际上并不存在严格意义上的准静态过程,只是在某些情况下可以近似地实现。例如,气缸内气体的膨胀过程,当活塞非常缓慢地外移,以至气体由一个平衡状态变为相邻的另一个平衡状态(也称弛豫过程)的速率远远大于活塞移动的速率,这时气缸