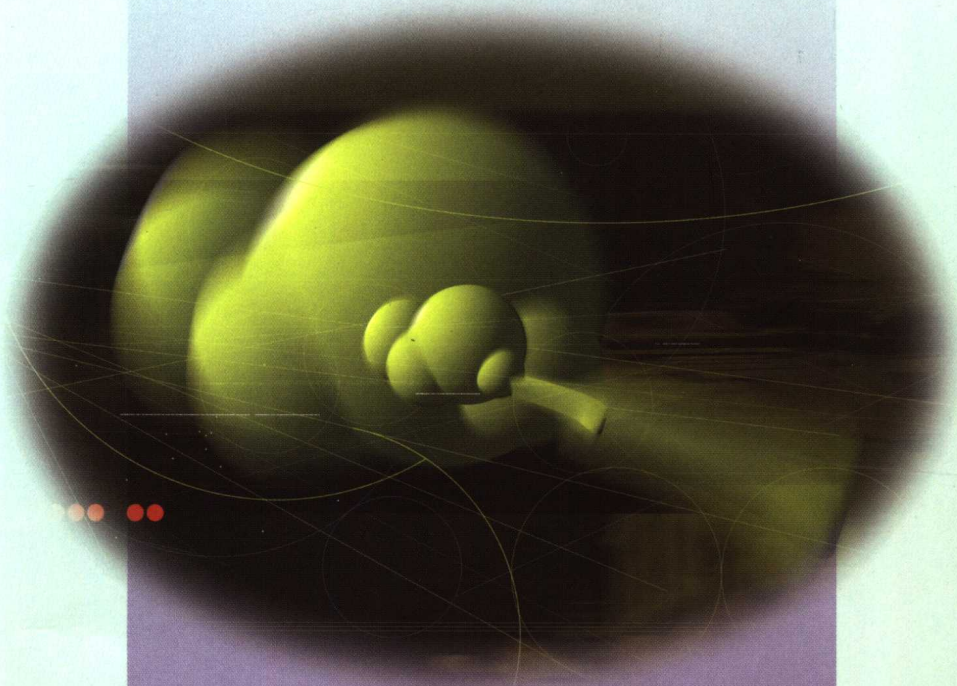


全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教学指导委员会审定

物理化学

朱灵峰 路福绥 主编



中国农业出版社

全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教学指导委员会审定

物 理 化 学

朱灵峰 路福绥 主编

中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学 / 朱灵峰: 路福绥主编. —北京: 中国农业出版社, 2003.5

全国高等农业院校教材

ISBN 7-109-08289-X

I. 物... II. ①朱...②路... 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 (2003) 第 021548 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100026)

出版人: 傅玉祥

责任编辑 薛 波

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 1 次印刷

开本: 787mm×960mm 1/16 印张: 13.75

字数: 235 千字

定价: 19.00 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

主 编 朱灵峰(河南农业大学)

路福绥(山东农业大学)

副主编 梁世强(广州仲恺农业技术学院)

杨丽华(河北农业大学)

杨亚提(西北农林科技大学)

编 者 (以姓氏笔画为序)

马晶军(河北农业大学)

宁爱民(河南农业大学)

朱灵峰(河南农业大学)

杨丽华(河北农业大学)

杨亚提(西北农林科技大学)

梁世强(广州仲恺农业技术学院)

路福绥(山东农业大学)

内 容 简 介

本书是按照构建 21 世纪高等农林教育体系本科物理化学教学内容和课程体系改革计划编写的,是全国高等农学院校“十五”规划教材。本书着重在教材框架的重新构建、教学内容的推陈出新,以及突出农林院校特点,使理论与实际更好地结合等方面,力图与国际接轨,体现“常教常新,常教常精”的编写思想。全书共分六章,包括:化学热力学基础,自由能、化学势和平衡,电化学,化学动力学与光化学,表面现象,胶体分散体系。为适应化学学科发展和 21 世纪教改要求,本书精简了化学热力学内容,强化了化学动力学、表面与胶体化学内容,书中小字印刷和星号内容供不同专业选学。全书重点突出,概念准确,加深理论,融汇近代新知识,具有较鲜明的创新特色。每章均附有内容提要,精选例题与习题,注重启发性,有利于扩大学生的知识面、反映学科的新进展,方便学生自学。本书除作为全国高等农林院校各有关专业的物理化学课程教材使用外,也可供从事物理化学教学、科研的相关专业技术人员参考。

前言

本书为高等农林院校“物理化学”课程的教科书,适用于土壤农化、植物营养与保护、资源环境与工程、食品科学、生命科学、生理生化、生态林业、农药、生物工程、畜牧兽医、能源工程等专业,也可供其他专业的师生及研究生参考使用。

本教材是在面向 21 世纪的教学改革进程中诞生的。全书既注重基本理论,又反映化学学科现代发展水平,展现农林科学、生命科学的发展与物理化学的联系,保证本书的科学性、系统性、完整性和一定的趣味性。本书强调概念准确、语言简练、深入浅出,着重阐明物理意义,避免不必要的数学推导和证明。为培养学生独立分析问题、综合解决问题和创新思维能力,加深理解基本理论,本书精选了相当数量的与农业、生命科学有关的例题和习题,并给出部分习题答案,方便学生自学。全书计量单位采用 SI 单位制。

全书分为化学热力学基础、电化学、化学动力学与光化学等六章。编写过程中,我们立足于物理化学基础知识体系,充分考虑农林院校学生特点,精简经典热力学部分的内容,强化和扩充了化学动力学、表面与胶体化学部分的内容,增加了非平衡态热力学、生物化学反应及生物量热学、单分子反应理论、现代化学动力学研究技术、单分子膜、胶束与液晶、微乳状液等内容。全书内容分两个层次:第一层次是教学基本要求的内容;第二层次是深入提高及拓宽知识面的内容(小字和星号内容),供不同专业教学选用或学生阅读参考。

本教材由朱灵峰、路福绥主编,参加本书编写的有河南

农业大学朱灵峰、宁爱民(前言及第一、四章);山东农业大学路福绥(第六章);广州仲恺农业技术学院梁世强(第二章);河北农业大学杨丽华、马晶军(第三章);西北农林科技大学杨亚提(第五章)。全书由正、副主编讨论拟定编写大纲,由路福绥初审修改,最后由朱灵峰统稿、修改和定稿。

由于编者水平所限,编写时间仓促,书中谬误之处在所难免,诚望同行和读者批评指正。

编 者

2003年4月

目 录

前 言

第一章 化学热力学基础	1
第一节 基本概念	1
第二节 热力学第一定律	4
第三节 功和过程	5
第四节 热与过程	8
第五节 理想气体的热力学	10
第六节 化学反应热效应与相变热	13
* 第七节 生物热效应	21
第八节 自发过程的特点与热力学第二定律	22
第九节 熵增原理与变化方向判据	23
第十节 热力学第三定律与化学反应的熵变	31
* 第十一节 熵的物理意义	32
* 第十二节 非平衡态热力学简介	34
第二章 自由能、化学势和平衡	38
第一节 自由能	38
第二节 热力学函数间关系式	40
第三节 ΔG 的计算及应用	41
第四节 化学势	44
第五节 气体化学势和溶液中各组分的化学势	49
* 第六节 化学势在稀溶液中的应用	54
第七节 相平衡	59
第八节 化学平衡	66
* 第九节 生化反应的标准态和平衡常数	72
第三章 电化学	76
第一节 离子的电迁移	76

第二节	电解质溶液的电导	78
第三节	强电解质的活度及活度系数	86
* 第四节	离子氛模型和 Debye-Hückel 极限定律	89
第五节	可逆电池的热力学	91
第六节	可逆电池电动势的测定及应用	97
* 第七节	不可逆电极过程	105
第四章	化学动力学与光化学	108
第一节	基本概念	109
第二节	简单级数反应的动力学	113
第三节	温度对反应速率的影响	119
第四节	复合反应的动力学	122
第五节	化学反应速率理论	130
* 第六节	现代化学动力学研究技术	135
* 第七节	光化学	137
第五章	表面现象	140
第一节	表面 Gibbs 自由能与表面张力	140
第二节	弯曲液面的特性	142
第三节	溶液的表面吸附	146
第四节	表面活性剂	149
* 第五节	表面膜	152
第六节	气体在固体表面上的吸附	156
第七节	液体对固体的润湿	162
第八节	固体—溶液界面吸附	164
第六章	胶体分散体系	168
第一节	胶体的概念与特性	168
第二节	溶胶	173
第三节	乳状液和微乳液	187
第四节	大分子溶液及平衡	192
第五节	凝胶	200
附录		204
一、	298.15K, $p^{\ominus} = 10^5 \text{ Pa}$ 下, 一些无机化合物的标准热力学数据	204
二、	298.15 K, $p^{\ominus} = 10^5 \text{ Pa}$ 下, 一些有机化合物的标准热力学数据	206
三、	298.15 K, $p^{\ominus} = 10^5 \text{ Pa}$ 下, 标准电极电势	207
主要参考文献		208

Contents

Preface

Chapter 1 The Foundations of the Chemical Thermodynamics 1

Section 1	Basic conceptions	1
Section 2	First law of thermodynamics	4
Section 3	Work and process	5
Section 4	Heat and process	8
Section 5	Thermodynamics of the ideal gas	10
Section 6	Heat effect of the chemical reaction and heat of phase transition	13
* Section 7	Biological heat effect	21
Section 8	Characters of the spontaneous process and the second law of thermodynamics	22
Section 9	The principle of the increase of entropy and the criterion of the directional change	23
Section 10	The third law of thermodynamics and the entropy change of the chemical reaction	31
* Section 11	Molecular basis of entropy	32
* Section 12	Thermodynamics of non - equilibrium state	34

Chapter 2 Free Energy, Chemical Potential and Equilibrium 38

Section 1	Free energy	38
Section 2	Relations of thermodynamic functions	40
Section 3	Calculation and application of ΔG	41
Section 4	Chemical potential	44
Section 5	The chemical potentials of gas and all components in solution	49
* Section 6	Application of chemical potential in the dilute solutions	54

Section 7	Phase equilibrium	59
Section 8	Chemical equilibrium	66
* Section 9	The standard state and equilibrium constant of the biochemical reactions	72
Chapter 3	Electrochemistry	76
Section 1	Ionic electromigration	76
Section 2	Conductance of electrolyte solutions	78
Section 3	Activity and activity coefficients of strong electrolytes	86
* Section 4	Model of the ionic atmosphere and Debye-Hückel limiting law	89
Section 5	Thermodynamics of reversible cells	91
Section 6	Measurement and applications of the emf of reversible cell	97
* Section 7	The process of irreversible electrode	105
Chapter 4	Chemical Kinetics and Photochemistry	108
Section 1	Basic conceptions	109
Section 2	Kinetics of the simple order reactions	113
Section 3	The effect of temperature on rate of reaction	119
Section 4	Kinetics of the complex reactions	122
Section 5	Rate theories of the chemical reactions	130
* Section 6	Modern technology of research on the chemical kinetics	135
* Section 7	Photochemistry	137
Chapter 5	Surface Phenomenon	140
Section 1	Surface Gibbs free energy and surface tension	140
Section 2	Characteristics of bend liquid surface	142
Section 3	Surface adsorption of solution	146
Section 4	Surface active agent	149
* Section 5	Surface membrane	152
Section 6	Adsorption of gas by solid	156
Section 7	Wetting of liquid in solid	162
Section 8	Adsorption of solid - solution interface	164

Chapter 6 The Dispersion System of Colloid	168
Section 1 The conceptions and the properties of colloid	168
Section 2 Colloidal sol	173
Section 3 Emulsion and microemulsion	187
Section 4 Solution of macromolecule and equilibrium	192
Section 5 Gel	200
 Appendix	 204
I. The standard thermodynamics data of the inorganic compounds at $p^{\ominus}$ pressure and 298.15K	204
II. The standard thermodynamic data of the organic compounds at $p^{\ominus}$ pressure and 298.15K	206
III. The standard electrode potentials of the substances at $p^{\ominus}$ pressure and 298.15K	207
Main References	208

第一章

化学热力学基础

【内容提要】 本章主要介绍化学热力学中的重要基本概念,热力学第一、二、三定律及热化学等方面的内容。

热力学是研究自然界一切能量(如热能、电能、化学能、表面能、辐射能等)之间相互转化规律的一门科学。热力学由研究热机中热、功转换效率开始,逐渐扩大其研究范围,在人类长期实践和科学研究经验的基础上,创立了热力学第一、二、三定律。其中前两个定律是19世纪创建的,有着坚实的实验基础,并被无数事实所证明,是不容怀疑的客观真理。20世纪初,在低温热力学实验研究基础上建立了热力学第三定律。将热力学基本原理应用到与化学过程有关的化学和物理现象的研究中,形成了化学热力学,化学热力学是物理化学课程的重要内容之一。

化学热力学的主要内容是利用热力学第一定律研究化学变化和相变化过程中热效应的规律,即热化学;利用热力学第二定律来解决化学变化和相变化的方向和限度,以及化学平衡和相平衡的理论问题;利用热力学第三定律阐明的规定熵数值,借助于热化学数据,从而解决相平衡和化学平衡问题。

热力学的研究方法是宏观方法,其研究对象是大数量分子的集合体,由此所得到的结论具有统计意义,不适用于个别原子、分子等微观粒子的情况。热力学方法的特点是,只涉及变化的始、终态。不考虑物质的微观结构和反应进行的机理。这两个特点决定了它的优点和局限性。热力学只能预示,在某条件下变化进行的方向和限度,不能告诉我们变化所需要的时间、历程和根本原因。对各物理、化学现象之间的联系只能做宏观了解,不能进行微观解释。

第一节 基本概念

一、体系与环境

当我们进行科学研究和实验时,首先需要确定研究的具体对象,把一部分物

质与其余的分开(可以是实际的,也可以是想象的)。把作为研究对象的那部分物质叫做体系(system),体系以外与体系密切相关的其余部分叫做环境(surrounding)。

根据体系与环境间物质与能量的交换情况,将体系划分为三类:①封闭体系(closed system):体系与环境之间只有能量交换而无物质交换。②敞开体系(open system):体系与环境之间既有物质交换又有能量交换。③孤立体系(isolated system):体系与环境之间既无物质交换又无能量交换。因为自然界并无绝对不传热的物体,所以孤立体系只是为研究问题方便而人为抽象的,真正的孤立体系并不存在,热力学上通常把体系与环境加在一起的整体看作孤立体系。

二、体系的性质

用来描述体系状态的各种宏观物理量,统称为体系的性质(systematic properties)。根据体系性质与体系内物质的量的关系,可将其分为两类:①广度性质(extensive properties)(或容量性质),这种性质的数值与体系内物质的量成正比,且具有加和性。如体积、质量、热容、焓、热力学能等。整个体系的某广度性质是体系中各部分该种性质的总和。②强度性质(intensive properties),它是体系本身的特性,其数值与体系中物质的量无关,不具有加和性。例如温度、压力、密度、黏度、浓度等。通常是由两个广度性质之比构成,如物质的量与体积之比为物质的量浓度,质量与体积之比为密度。

三、状态与状态函数

体系的状态是体系所有物理性质和化学性质的综合表现。当体系的所有性质如组成、温度、压力、体积、密度等,都具有一定数值且不随时间变化时,体系就处于某一宏观状态。而体系某性质的数值发生了变化,则状态就发生了变化。通常把体系变化前的状态叫做始态,变化后的状态叫做终态。体系的状态与体系性质的数值密切相关,状态一定,与之对应的性质具有确定的数值。体系内诸性质彼此间相互关联,通常只需指定其中的几个,其余的将随之而定。如在一定条件下,对物质的量恒定的理想气体体系,只需确定两个性质,其状态即可确定。这些用来描述体系状态的性质叫做状态函数(state function)或状态性质。如前所述,状态函数有广度性质和强度性质之分。如果体系的某一状态函数发生变化,则将引起另外一个或多个状态函数也发生变化,体系的状态也跟着发生变化。随着讨论的不断深入,新的状态函数将逐渐被介绍,但所有状态函数都具有

如下特征:

(1)体系的状态确定后,每一个状态函数都具有单一的确 定值,且与体系如何形成和将来怎样变化无关。

(2)体系由始态变到终态时,状态函数的改变值仅取决于体系的始态和终态,与体系在两个状态间经历的途径无关。

(3)体系经历循环过程后(始、终态相同),各个状态函数的变化值都等于零。

上述这些状态函数的特征,用数学表示时,则状态函数的微小变化必定是全微分。例如,理想气体的 p, V, T 间可写成下列函数关系: $V = V(T, p)$

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

四、过程与途径

体系状态发生变化的经过称为过程(process)。常见的过程有:①定压过程(isobaric process)是指体系的始态压力 p_1 、终态压力 p_2 、环境压力 p_e 均相等的过程即 $p_1 = p_2 = p_e$ 。②定温过程(isothermal process)是指体系的始态温度 T_1 、终态温度 T_2 、环境温度 T_e 均相等的过程,即 $T_1 = T_2 = T_e$ 。③定容过程(isochoric process)是指体系的体积始终保持不变的过程。④绝热过程(adiabatic process)是指体系与环境间无热交换的过程。⑤循环过程(cyclic process)是指体系经一系列变化又回到原来状态(始、终态相同)的过程。⑥可逆过程(reversible process)是指循原过程的逆过程使体系和环境同时复原,则原过程和逆过程互为可逆过程。此外,还有化学变化过程,相变过程,单纯状态变化过程等等。

完成某一过程的具体步骤叫做途径(path)。例如:碳在氧气中燃烧成二氧化碳可以一步完成: $C + O_2 \rightarrow CO_2$, 也可以分两步进行: $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$; $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$, 这就是同一过程的两种不同途径。虽途径不同,但体系始、终态相同,所以,所有状态函数的改变值均相同。

五、热与功

在体系状态发生变化的过程中,往往伴随着与环境间的能量交换,这种能量交换可分为两类:一类是热(heat),另一类是功(work)。

1. 热 因温度差而引起的体系与环境间的能量交换叫做热,以符号 Q 表示。按照惯例,体系从环境吸热, Q 为正值;体系放热, Q 为负值。热不是状态

函数,是一种过程量,微量的热用符号 δQ 表示。

2. 功 除热外,体系与环境间所传递的一切能量,叫做功。用符号 W 表示,并规定环境对体系做功, W 为正值;体系对环境做功, W 为负值。功的种类有多种,如体积功、电功、机械功、引力功、表面功等。热力学中常把除体积功以外的各种功统称为有用功或非体积功。功与热一样是过程量,微量的功以 δW 表示。

六、热力学能

体系内部物质各种形式能量的总和称为体系的热力学能(thermodynamic energy),或内能(internal energy)。用符号 U 表示。热力学能包括分子的平动、转动、振动能、分子间位能、电子运动能、原子核能等等。它是体系的性质。由于物质内部的质点数与物质的量成正比,所以热力学能是体系的一种广度性质的状态函数。它是能量的一种形式,其绝对值尚无法确定,但这并不影响它的应用,热力学中通常应用热力学能的变化值(ΔU)就足以解决实际问题。

第二节 热力学第一定律

一、热力学第一定律的确立及内容

把能量守恒原理运用于宏观的热力学体系,就形成了热力学第一定律(first law of thermodynamics)。第一定律的原则早在 1693 年就被提出,直到 19 世纪中叶在大量科学发现和实践归纳的基础上才被公认为一条定律。热力学第一定律的说法很多,除了能量守恒原理外,常见的两种叙述方法为:

(1)第一类永动机是不可能制成的。所谓第一类永动机(first kind of perpetual motion machine)是指不需外界供给能量,又不消耗自身能量,并能连续不断做功的机器。它违反能量守恒原理,经多次尝试均告失败。它反证了热力学第一定律的正确性。

(2)独立体系中的能量可以转化,但总值不变。

二、热力学第一定律数学表达式

对于封闭体系,当体系从始态 1 变至终态 2 时,环境以热、功的形式分别供给体系 Q 与 W 的能量。根据热力学第一定律,环境传递给体系的这两部分能

量只能转变为体系的热力学能。即体系从始态 1 变到终态 2 的热力学能改变量 $\Delta U = U_2 - U_1$ 来自于环境供给的功和热,故

$$\Delta U = Q + W \quad (1-1a)$$

若体系状态变化为无限小量时,式(1-1a)写为:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-1b)$$

以上两式均为热力学第一定律数学表达式。若体系在相同始、终态间经历不同过程时,各个过程的 Q 和 W 值各不相同,但 $Q + W$ 即 ΔU 必然相同。

第三节 功和过程

功是过程量,过程不同,功的数值各异。在热力学研究过程中,一般情况下非体积功要么不存在,要么小到忽略不计,而体积功很重要,借助于它可建立一些重要的热力学概念,解决许多热力学问题。

一、不同过程体积功的计算

若体系反抗外压 p_e 体积改变了 dV ,则体系所做的微小体积功为

$$\delta W = -p_e dV \quad (1-2a)$$

若体系体积由 V_1 变到 V_2 时,则体积功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p_e dV \quad (1-2b)$$

若体积胀大, $dV > 0$, 则 $\delta W < 0$, 表示体系对环境做功;反之体积缩小 $dV < 0$, $\delta W > 0$, 表示环境对体系做功。由式(1-2b)知,要想体积功最大,必须保证体系反抗最大的外压或体积改变值较大。

设 n 摩尔理想气体定温下由始态(n, T, p_1, V_1)经以下四种不同途径膨胀至终态(n, T, p_2, V_2),试分别求算所做的体积功。四种途径分别为:

1. 可逆膨胀 该过程要求体系由始态出发,经过无限长的时间无限多次膨胀到达终态,且每次膨胀都使外压 p_e 比体系的压力 p 小一个无穷小量 dp ($p_e = p - dp$),体积膨胀 dV 。过程进行的每一步,体系都非常接近平衡态,整个过程进行的无限缓慢,由一系列无限接近平衡态所构成,这就是热力学可逆过程,简称为可逆过程。由于体系自始至终都反抗最大的外压,所以它做的功最大。其膨胀功为

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} -p_e dV = - \int_{V_1}^{V_2} (p - dp) dV$$