



WULI HUAXUE ZHONG DE
HEXIN LILUN JI FANGFA TANJIU

物理化学中的 核心理论及方法探究

王爱荣◎著

 吉林大学出版社

物理化学中的

核心理论及方法探究

王爱荣◎著

 吉林大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学中的核心理论及方法探究/王爱荣著. —
长春: 吉林大学出版社, 2017. 3
ISBN 978-7-5677-9487-0

I. ①物… II. ①王… III. ①物理化学—研究 IV.
①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 081043 号

书 名 物理化学中的核心理论及方法探究
WULI HUAXUE ZHONG DE HEXIN LILUN JI FANGFA TANJIU

作 者 王爱荣 著
策划编辑 孟亚黎
责任编辑 孟亚黎
责任校对 樊俊恒
装帧设计 崔 蕾
出版发行 吉林大学出版社
社 址 长春市朝阳区明德路 501 号
邮政编码 130021
发行电话 0431-89580028/29/21
网 址 <http://www.jlup.com.cn>
电子邮箱 jlup@mail.jlu.edu.cn
印 刷 三河市天润建兴印务有限公司
开 本 787×1092 1/16
印 张 19.5
字 数 253 千字
版 次 2017 年 11 月 第 1 版
印 次 2017 年 11 月 第 1 次
书 号 ISBN 978-7-5677-9487-0
定 价 68.00 元

版权所有 翻印必究

前 言

“化学发展到今天,已经成为人类认识物质自然界,改造物质自然界,并从物质和自然界的相互作用得到自由的一种极为重要的武器。就人类的生活而言,农轻重,吃穿用,无不密切地依赖化学。在新的技术革命浪潮中,化学更是引人注目的弄潮儿。”

物理化学是各门化学学科中最基础的一门学科,它是在物理和化学两大学科基础上发展起来的。它以丰富的化学现象和体系为对象,大量采纳物理学的理论成就与实验技术,探索、归纳和研究化学的基本规律和理论,构成化学科学的理论基础。物理化学的水平在相当大程度上反映了化学发展的深度,彰显了物理化学的魅力。基于此,作者结合自身多年来的教学和实践经验,并广泛吸取近年来相关文献资料的优点,撰写了《物理化学中的核心理论及方法探究》一书。

本书从系统性、权威性、新颖性、实用性和可操作性原则出发,按由浅入深、循序渐进的原则撰写,力求做到理论严谨、内容丰富、重点突出、层次清晰。全书共 8 章,主要内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡、电化学、化学动力学、界面化学、胶体化学等。

本书在撰写过程中,参考了大量有价值的文献与资料,吸取了许多人的宝贵经验,在此向这些文献的作者表示敬意。此外,本书的撰写得到了吉林大学出版社领导和编辑的鼎力支持和帮助,同时也得到了学校领导的支持和鼓励,在此一并表示感谢。由于作者自身水平及时间有限,书中难免有错误和疏漏之处,敬请广大读者和专家给予批评指正。

作 者
2017 年 3 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 物理化学的概念及作用	1
1.2 物理化学的研究任务、内容和方法	7
1.3 气体	9
第 2 章 热力学第一定律	29
2.1 热力学的研究方法及其局限性	29
2.2 热力学基本概念和术语	30
2.3 热力学第零定律和热平衡	34
2.4 热力学第一定律	35
2.5 功的过程与可逆过程	41
2.6 焓与热容	45
2.7 热力学第一定律对理想气体的应用	49
2.8 热化学	56
2.9 几种热效应——生成热、燃烧热、溶解热	62
2.10 反应热与反应温度的关系——基尔霍夫定律	68
第 3 章 热力学第二定律	71
3.1 自发过程与热力学第二定律的经验表述	71
3.2 卡诺循环与卡诺定理	75
3.3 熵的概念——熵与熵增原理	80
3.4 熵变的计算	84
3.5 热力学第二定律的本质——熵的统计意义	89
3.6 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能变的计算	91
3.7 用 A 和 G 判断过程的方向性及恒温过程	

ΔG 的计算	95
3.8 热力学状态函数之间的关系	98
3.9 热力学基本方程在单组分系统相平衡中 的具体应用	102
3.10 化学势在稀溶液中的应用	106
第4章 相平衡	112
4.1 相平衡中的基本概念	112
4.2 相律	116
4.3 单组分系统相图	117
4.4 二组分系统相图	122
4.5 三组分系统相图	142
4.6 分配定律及其应用	146
第5章 电化学	151
5.1 电化学的概念和理论	151
5.2 电解质溶液的电导、电导率和摩尔电导率	155
5.3 电导的测定及应用	161
5.4 可逆电池及其热力学	164
5.5 电极电势和标准电极电势	177
5.6 生物电化学	182
第6章 化学动力学	188
6.1 化学反应速率及其方程	188
6.2 具有简单级数的化学反应	194
6.3 反应级数的测定	198
6.4 浓度对反应速率的影响	201
6.5 温度对反应速率的影响	205
6.6 链反应	208
6.7 典型复合反应	212
6.8 催化作用	214
第7章 界面化学	225
7.1 表面张力和比表面吉布斯函数	225

7.2 弯曲表面的吸附压力和蒸气压	231
7.3 溶液表面的吸附	244
7.4 固-气表面上的吸附	252
7.5 表面活性剂及其应用	258
第8章 胶体化学	267
8.1 胶体体系的分类和制备	267
8.2 胶体的动力性质和光学性质	274
8.3 胶体的电学性质	285
8.4 溶胶的稳定性和聚沉	293
参考文献	301

第 1 章 绪 论

物质的化学变化和物理现象之间存在着紧密联系。一般来说,两种物质之间的化学反应必须经过两种物质分子之间的碰撞才能发生;双原子分子分解反应发生的必要条件是两个原子之间的振动能超过一定限度时,化学键才能断裂;在燃烧过程中常伴随着光和热等物理现象产生。物理化学从研究化学变化和物理现象之间的相互联系入手,从而探求化学变化中具有普遍性的基本规律。

1.1 物理化学的概念及作用

1.1.1 物理化学的概念

人类对事物及其发展规律的认识往往是从简单到复杂的。人类所面临的自然世界的各种现象往往发生的是物理变化或化学变化;物理和化学是人类文明的重要承载之一,能够从原子、分子层面认识自然、理解自然。用物理与化学相结合的方法能更好地认识自然界的事物。具体而言,是从研究物理现象和化学现象之间的相互联系入手,根据物理学的原理,用物理、化学的实验方法,研究自然事物的性质和行为。探求自然事物现象尤其是化学现象最一般规律的理论学科,在当今自然科学中称为物理化学,这里称为狭义物理化学或经典物理化学(通常不特别指明时即为

物理化学)。当今物理化学在维持系统科学中占据重要地位,已经成为一门相对成熟而且系统的学科。

物理化学是化学的基础学科,也是一门边缘学科。它以研究化学体系遵循的最一般的宏观和微观规律为目的,为化学科学的其他学科,如无机化学、有机化学、分析化学,提供最基本的理论依据,因而成为整个化学科学的理论基础和重要组成部分。

1.1.2 物理化学的社会作用

1. 物理化学在生产上的作用

通过长期的生产实践,人们慢慢地总结概括出了一些物理化学的理论,从而为生产和科研提供服务。随着各项技术的发展和研究的深入,学科之间的相互渗透与相互联系越来越多,在解决人类最关心的能源、材料、环境、保健医药、粮食增产、资源利用等问题时,无不显示着物理化学的重要作用。

炭还原法炼铁的主要反应是 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$, 按此方程式计算炼制 1t 生铁需要多少焦炭,计算结果与实际情况有较大差别。因为在高炉中 C 和 O_2 不能全部转化为 CO, 而 Fe_2O_3 和 CO 也不能全部转化为 Fe 和 CO_2 。也就是说,这些反应尽管可以自发发生,但反应进行的程度是有限的,也就是必须讨论化学平衡问题。

化学工业或其他过程中产生的废气、废水和废渣,及污染情况的监测以及寻求净化环境的方法,都是现今化学工作的重要内容。例如,汽车尾气中主要的有毒物质是 CO、 NO_2 和烃类有机物。化学热力学分析指出,有害的 CO 和 NO 有可能通过化学反应变为无害的 CO_2 和 N_2 , 但是反应进行很慢。为此,化学家们已制备出加快这些反应的催化剂,能同时清除烃、CO 和 NO_2 三类有害气体的催化剂也正在研制之中。

天然药物中有效成分的提取和分离是继承和发扬祖国医药

学遗产的一个重要方面,在这项工作中,经常需要采用蒸馏、萃取、乳化、吸附等操作,这就需要掌握有关热力学、相平衡、表面现象、胶体化学等方面的知识。在药物生产中,选择合适的工艺路线、工艺条件,探索制药反应机理,研究药物稳定性、药物保存条件和期限等,就需要掌握化学热力学和化学动力学的有关理论知识。

高临界温度(100K 左右)超导材料是一类 Ba-La-Cu、Sr-La-Cu 等复合氧化物,其为无损耗输电、超高速电子计算机、磁悬浮列车等技术付诸实施提供了实现的可能性。而它们的合成工艺、结构测定、稳定性研究等都与物理化学息息相关。

综上所述,物理化学对人类生活和生产的各个领域正日益深入地不断产生影响,因此掌握好物理化学的原理和方法具有重要意义。

2. 物理化学在高科技领域中的作用

高科技有特指的内涵,具有科学与技术融合的特点,主要有信息、新材料、空间、生命、新能源与可再生能源、海洋、有益于环境的科学技术和科学管理技术八个主要领域。高科技的分类不再以探索系统知识为标准,而以追求效用为标准。高科技的发展也与物理化学的研究息息相关。

物质结构、生命的本质和人类生存的环境,以及宇宙起源和人类智力的奥秘等都是处于科学前沿的热点问题。正是为了对这些问题进行探索研究,人们不断获得尖端科学的知识,用于高科技的开发。化学是研究物质在原子和分子层次上变化的学科,化学家中手中的 100 余种元素和 2000 多万种化学物种是人类社会和科学发展的物质宝库。高科技既与传统学科(数学、物理、化学、生物、地理和天文)不同,又离不开传统学科,同时还促进传统学科的发展,并使物理化学更加生机勃勃,更富魅力。

自第一台数字计算机诞生以来人类开始迈向信息时代,全球信息高速公路的建立、多媒体技术的发展和进一步推动了信

息技术的集成化、数字化、网络化和智能化,不仅使世界各国不同的语言、文字、图像和资料可以变成共同的 0 和 1 两个数字在网上进行交流和共享,而且还可以使人感受到身临其境的虚拟环境。20 世纪 80 年代以来,不少国家大力发展原创型经济的新战略,于是信息科学、信息技术和信息产业得到了快速发展,我们已迎来了信息时代。建立化学信息学和使化学反应具有智能化特点,是分子识别和分子调控概念的发展,也是物理化学亟待发展的领域。

人们展开了化学反应判据与化学信息的研究。化学热力学提出了在一些特定条件下化学反应自发性判据,如 ΔG 和 $\Delta S_{\text{孤立}}$ 等,但是对于过程自发性推动力的特征及过程的途径和速率等都不能给出确切的信息。当系统终态未能确定时,只能用于比较各种可能的终态到达时的自发性,而不能判定在给定时间内达到的顺序。热力学判据在动力学因素和外场效应的作用为主的情况下往往显得无能为力。以结构化学为代表的另一类判据,涉及物质的组成、结构,具有明显的化学本质和比较具体的物理图像,但是目前仍表现为多个分立的经验或半经验规律,如对称性匹配原则、空间匹配原则、电性匹配原则及能量匹配原则等。法国化学家 Jean Marie Lehn 从生物学中借用了“识别”的概念(包含信息传递、鉴别和响应等过程),成为他在构筑超分子体系时设计的主要思路。他明确地提出“分子识别”概念主要指分子间的化学反应或作用,首先是超分子体系形成时,底物与受体之间的偶合具有智能化和识别特性。对于实现分子识别和在此过程中所产生的构象调整及作用方式,起诱发和引导作用的化学信息来自相互作用的分子双方,而且这些信息全部包含在分子的化学结构中,所以,可以把分子识别过程看成是分子间化学信息的选择性和处理过程。在“分子识别”的概念范畴内,化学反应便从原来的随机模式变为智能模式。由此可见,化学信息学的研究模式将使物理化学的内涵和外延都提升到一个新的水平。

信息和生命是 21 世纪两大重要课题。生命的定义是很难严

格说明的。2000年6月26日,人类有史以来第一个基因组草图宣布绘制成功,开始了人类认识生命和改造生命的第一步。肉眼看不见的基因犹如一部蕴涵着生命秘密的“生命天书”,国际人类基因组计划就是旨在利用碱基测序等手段,从分子水平上破解这一秘密,从而为人类做出重要贡献。至于生命起源中的对称性破缺——生物分子手性均一性,更是生命科学中的长期未解之谜。例如,自然界中的氨基酸有 *L* 型和 *D* 型两种对映体,而组成蛋白质的氨基酸几乎都是 *L* 型(少数低级病毒有 *D* 型)。尽管目前还未解决手性起源问题,但已发展了利用化石中氨基酸 *D/L* 比值测定年代的科学。当生命有机体死亡后,维持生命体内仅含 *L*-氨基酸不平衡状态的酶也同时失去活性,*L*-氨基酸开始缓慢的外消旋作用,转化为 *D*-氨基酸,这一变化遵循一级反应的动力学规律:

$$\ln \frac{1+D/L}{1-D/L} = 2kt + C$$

式中, k 为速率常数; t 为化石年龄; C 为常数。1996年报道了用测定 Asp、Ala 和 Leu 的外消旋的比值 *D/L* 的方法,推断古代 DNA 样品中的年代。研究 *D* 型向 *L* 型的二级相变,涉及非平衡相变、自催化机制、碳自由基的活性及构型转变、断裂键的活化能等,这些问题的研究都为物理化学的基础理论展示了广阔的前景。

此外,化学反应是自然界物质运动的一种重要形式,深刻认识化学反应如何进行,有助于实现对化学反应的调控。例如,分子是一个复杂的电磁体系,研究表明,外界磁场强度 H 与电化学平衡常数 K 之间有下列定量关系:

$$-\ln K = \frac{1}{RT} \sum v_l \left(\mu_l^0 - \frac{\mu_0 x_l}{2} H^2 \right)$$

利用外界磁场调控化学反应,开辟了控制化学反应的新途径,开拓了化学动力学的新领域。磁场既有正面的效益,也可能存在负面的效应。例如,手机的使用、磁悬浮列车的运营,都给人们的生活带来了极大的方便,但是,电磁场对人体的干扰究竟有多大的影响,目前还没有明确的结论。已有研究表明,电磁辐射

能影响分子的偶极矩,这是否就是电磁污染影响人体的化学本质之一呢?

传统的化学在给人类社会创造大量的物质财富的同时,也造成了环境的污染和资源的浪费,以至于不少人误将化学看成是污染的代名词。一些商品为了迎合人们回归大自然的的心理,采用“不含任何化学物质”的广告语,化学面临可持续发展的挑战,传统化学向绿色化学转变迫在眉睫。

绿色化学是设计研究没有或只有尽可能小的环境负面影响的并在技术上和经济上可行的化学品和化学过程,它具有如下特点:设计比现有产品毒性低或安全的化学品;开发新的、更安全的、对环境更友好的合成路线,如催化/生物催化、光化学合成、仿生合成、使用无害可再生的原料;研究新的化学反应条件,降低对环境和人类健康的危害,降低废弃物的产生和排放等。

从绿色技术来讲,将化学反应从化学计量的反应转化为催化反应是最理想的前景,因为人们认识到生命过程中的物质代谢也都是通过一系列高效、专一的催化反应来实现的。催化的高选择性合成,大体包含三个方面内容:其一,一般化学意义上的催化反应;其二,模拟生物过程的催化反应;其三,利用生物合成方法进行的催化反应。

模拟酶的研究,首先从自然界发现具有识别功能及生物学功能的模型化合物或分子集合体,然后用化学与生物学相结合的新观点、新方法,并与分子工程学的理论相结合,在分子水平上研究生物体系中分子间的弱相互作用,揭示其结构与性能的关系。应用分子间的适应性和分子间化学键的识别作用,最后设计并合成出具有某种生物功能,但结构比天然物简单的非生物受体分子,使其不仅能模拟自然界中分子识别功能和生物合成功能,而且有可能创造出优于天然物的高选择功能体系,模拟生物固氮酶就是一个较成功的例子。近年来,催化性抗体的研究引起了重视。催化性抗体的研究巧妙地运用了分子识别的观点,将抗体识别抗原的能力转向识别反应的过渡态,从而发展了实现高选择性合成的

新途径。对高效、高选择性的催化功能体系的研究,还需人们做出艰苦的努力。

人类的文明史如同一部发现、发明、发展的三部曲,科学发现、技术发明和经济发展是三颗灿烂的明珠。21世纪需要创新。今天,高科技的迅猛发展都涉及化学的内容,化学与各门学科交织在一起,成为一门核心、实用并具创新性的学科,物理化学必将以它的学科优势和特点起到重要的作用。

1.2 物理化学的研究任务、内容和方法

1.2.1 物理化学的研究任务与内容

物理化学更偏向于物质的规律性认识,是物质世界运行的方法论。面对客观存在的生产实际和科学实验中的客观物质,物理化学往往涉及以下三个方面的问题,即物质变化的方向和限度问题、物质变化的速率和机理问题、物质的性质与其结构之间的关系问题。这三个方面的问题在实际事物的研究过程中,往往是相互联系、相互制约的。

1. 物质变化的方向和限度问题

在指定条件下,物质能否发生变化,向着哪个方向进行,能进行到什么程度,变化过程中有怎样的现象,物质与外界间究竟能发生哪些量的变化,这些量之间的定量关系如何等。这些问题在化学领域的研究与解答,属于物理化学的一个分支——化学热力学。

2. 物质变化的速率和机理问题

物质变化的速率究竟有多快,物质变化是如何进行的,外界

条件对物质变化速率有怎样的影响,如何能控制物质的变化速率等。这些问题在化学领域的研究与解答,属于物理化学的另一个分支——化学动力学。

3. 物质的性质与其结构之间的关系问题

物质的宏观性质都是微观结构的反映。物质的宏观性质(包括现象和变化)本质上是由物质内部的微观结构所决定的。深入了解物质内部的结构,可以理解物质现象和变化的内因;而且还可以在适当外因的作用下,通过改变物质内部结构来改变物质变化的方向,让物质展现出目标性现象。这些问题在化学领域的研究与解答,属于物理化学的又一个分支——结构化学。

1.2.2 物理化学的研究方法

物理化学是一门自然科学,一般的研究方法对物理化学也是适用的。此外,由于学科本身的特殊性,物理化学还有自己的具有学科特征的理论研究方法。

1. 宏观方法

热力学方法属于宏观方法。热力学是以由大量粒子组成的宏观体系概括出的热力学第一、第二定律为理论基础,引出或定义了内能、焓、熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数,再加上压力、体积、温度这些可由实验直接测定的宏观量作为体系的宏观性质,利用这些宏观性质,经过归纳与演绎推理,得到一系列热力学公式或结论,用以解决物质变化过程的能量平衡、相平衡和化学反应平衡等问题。这一方法的特点是不涉及物质体系内部粒子的微观结构,只涉及物质体系变化前后状态的宏观性质。实践证明,这种宏观的热力学方法是十分可靠的,至今未发现过实践中与热力学理论相反的情况。

2. 微观方法

量子力学方法属于微观方法。量子力学是以个别的电子、原子核组成的微观体系作为研究对象,考察的是个别微观粒子的运动状态,即微观粒子在空间某体积微元中出现的概率和所允许的运动能级。将量子力学方法应用于化学领域,得到了物质的宏观性质与其微观结构关系的清晰图像。

3. 从微观到宏观的方法

这里所说的从微观到宏观的方法,即统计热力学方法。它是在量子力学方法与热力学方法即微观方法与宏观方法之间架起的一座桥梁。

1.3 气体

1.3.1 理想气体

1. 理想气体模型

无论以何种状态存在的物质,其内部的分子之间都存在着相互作用,相互作用包括分子之间的相互吸引与相互排斥。分子间吸引力主要表现为范德华力(包括永久偶极、诱导偶极、色散效应);分子相距较近时,分子间排斥力主要有电子云及原子核重叠产生的静电排斥作用。按照兰纳德-琼斯(Lennard-Jones)的理论,两个分子间的排斥作用与分子间距离 r 的 12 次方成反比,而吸引作用与距离 r 的 6 次方成反比。以 E 代表两分子间总的相互作用势能,则可表示为

$$E = E_{\text{吸收}} + E_{\text{排斥}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1-1)$$

式中, A 、 B 分别为吸引和排斥常数, 其值与物质的分子结构有关。

将式(1-1)以图例形式表示, 即为著名的兰纳德-琼斯势能曲线, 如图 1-1 所示。由图可知, 当两个分子相距较远时, 它们之间几乎没有相互作用。随着 r 的减小, 开始分子间表现为相互吸引作用, 当 $r=r_0$ 时, 吸引作用达到最大; 当分子进一步靠近时, 则排斥作用很快上升为主导作用。气体分子之间的距离较大, 故分子间的相互作用较小; 液体和固体的存在, 正是分子间有相互吸引作用的证明; 而液体、固体难以压缩, 又证明了分子间在近距离时表现出的排斥作用。

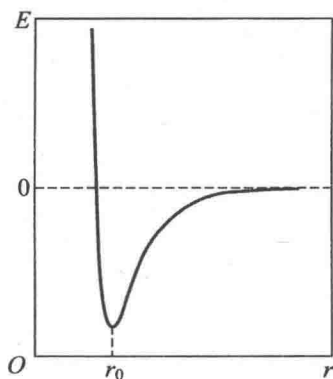


图 1-1 兰纳德-琼斯势能曲线

对气体而言, 在高温、低压条件下, 分子间的距离非常大, 分子间的作用力非常小, 通常可以忽略; 同时气体分子本身的体积与气体所占有的体积相比也可以忽略不计, 气体分子可以看作是没有体积(大小)的质点。从高温、低压下的气体行为出发, 从微观上提出理想气体的概念, 把分子间无相互作用力、分子本身没有体积的气体称为理想气体。

理想气体在微观上具有以下两个特征: 第一, 分子之间无相互作用力——将气体分子看作是无内部结构的刚性小球; 第二, 分子本身不占有体积——将气体分子看作是无大小的运动质点。

理想气体是一个科学抽象的概念, 实际上绝对的理想气体是不存在的, 人们不可能直接用理想气体来研究其行为, 但它可以看作是实际气体在压力趋近于零时的极限状况。因此, 在实验研