

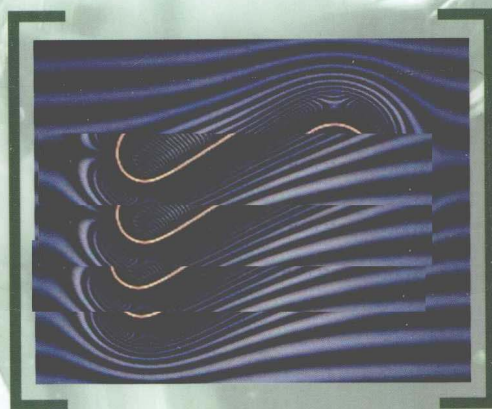


全国应用型本科院校化学课程统编教材

# 物理化学

Physical Chemistry

刘幸平 主编



华中科技大学出版社  
<http://www.hustp.com>

# 物 理 化 学

|     |           |       |     |     |
|-----|-----------|-------|-----|-----|
| 主 编 | 刘幸平       |       |     |     |
| 主 审 | 钱晓良       |       |     |     |
| 副主编 | 逯宝娣       | 张 建 策 | 李 红 | 陈振江 |
| 编 委 | (按姓氏笔画排列) |       |     |     |
|     | 王春晖       | 吕 翔   | 刘建庄 | 邵江娟 |
|     | 周灵君       | 苑 娟   | 姜晖霞 | 徐 飞 |
|     | 徐春蕾       | 赖 艳   | 雷雪峰 |     |

华中科技大学出版社  
中国·武汉

## 内 容 简 介

本书按照本科教学的基本要求,培养目标是应用型与技术型人才。本书对物理化学概念的深度要求不高,但有广度。其中,增加案例教学是本教材的特点。

全书共10章,其中第1至第5章为热力学部分,包括热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡;第6章电化学中既有热力学部分,也有动力学部分;第7章化学动力学基础则为典型动力学部分;第8至第10章分别为表面现象、溶胶和大分子溶液,主要是应用化学热力学来解决实际系统的问题,属于化学热力学的应用。

本书可作为应用型本科院校化学专业及相关专业学生的教材,也可以作为化工类专业技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学/刘幸平 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2010.9  
ISBN 978-7-5609-6373-0

I. 物… II. 刘… 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(2010)第 127789 号

物理化学

刘幸平 主编

策划编辑:王新华

责任编辑:史燕丽

封面设计:潘 群

责任校对:周 娟

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:武汉贝思印务设计有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:17.25

字 数:435千字

版 次:2010年9月第1版第1次印刷

定 价:31.00元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换  
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务  
版权所有 侵权必究

## 前 言

随着中国的教育事业不断发展,招生规模也在不断扩大,教材的改革、更新也层出不穷,但在教材的使用上也常常会出现一些困难。有的教材编写的理论既有深度,又有广度,篇幅大,涉及内容多;有的教材因学时少,内容也相对较少。大部分教材都是以讲解理论为主,而物理化学除了有很强的理论性外,也有很强的实用性,如果两者都兼顾,势必会使得教材编写的内容太多。但如果只注重实用性,编写内容虽然可大大减少,却又会使学生只看到了问题的表象,而看不到问题的本质,无法发挥其创造性。

这次由华中科技大学出版社组织编写的这套教材则是在调研的基础上,提出了一些编写的新思路。这套教材定位为应用型本科的培养层次,突出实用、适用、够用和创新的“三用一新”的特点。它虽不同于普通高校的本科教材,但又不偏离本科教学的基本要求,淡化学术研究成分,在编排上要求先易后难,既要低起点,又要有坡度、上水平,更要进一步强化对学生应用能力的培养,增加案例教学。

本着上述思路,本教材在内容上作了一些调整,前几章的理论性强,编写时力求适用、够用,避开一些深奥的推理过程,注重结果的使用;后几章编写时结合生产实际,结合应用,增加案例。

这次编写的教材,参编的老师来自不同专业,大家都曾面对过不同生源的学生,了解学生的需求,本着以上述基本思想为指导,结合本专业特点,共同融合,终得此书。

本教材由南京中医药大学刘幸平任主编,太原科技大学化学与生物工程学院逯宝娣、湖南理工学院张建策、湖南中医药大学李红、湖北中医药大学陈振江任副主编,华中科技大学文华学院钱晓良主审。教材编写的分工情况如下:南京中医药大学周灵君编写绪论、逯宝娣编写第1章、刘幸平和陈振江编写第2章、南京中医药大学吕翔编写第3章、电子科技大学中山学院雷雪峰编写第4章、张建策编写第5和第7章、电子科技大学中山学院刘建庄编写第6章、湖南农业大学姜晖霞编写第8章、北京中医药大学东方学院王春晖编写第9章、李红编写第10章,南京中医药大学邵江娟编写附录,南京中医药大学徐飞、南京中医药大学徐春蕾、长江大学工程技术学院赖艳及河南中医学院药学院苑娟等几位老师主要参加了各章的审核任务。本教材的出版是《物理化学》编写组全体老师共同努力的结果,同时也得到了华中科技大学出版社的大力支持,在此表示感谢。

当然,书中难免有一些不到之处,有些设想还没有全部体现在教材中,希望通过今后的教学实践,找出不足,加以完善。也希望各位同行在参看了本书后,提出宝贵意见,我们编写组一定会虚心接受,并对此衷心地表示感谢。

编 者

2010年4月

# 目 录

|                    |      |
|--------------------|------|
| 第 0 章 绪论           | (1)  |
| 0.1 物理化学课程的学习目的和内容 | (1)  |
| 0.2 物理化学的研究方法      | (2)  |
| 0.3 物理化学课程的学习方法    | (3)  |
| 0.4 气体的性质          | (4)  |
| 0.4.1 理想气体         | (4)  |
| 0.4.2 摩尔气体常数       | (5)  |
| 0.4.3 混合理想气体       | (6)  |
| 0.4.4 真实气体与范德华状态方程 | (7)  |
| 0.5 物理化学在生产上的作用    | (10) |
| 第 1 章 热力学第一定律      | (12) |
| 1.1 热力学概论          | (12) |
| 1.1.1 热力学的基本内容     | (12) |
| 1.1.2 热力学的方法和局限性   | (12) |
| 1.2 热力学基本概念        | (12) |
| 1.2.1 系统与环境        | (12) |
| 1.2.2 系统的性质        | (13) |
| 1.2.3 热力学平衡态       | (13) |
| 1.2.4 状态与状态函数      | (13) |
| 1.2.5 过程与途径        | (14) |
| 1.2.6 热与功          | (15) |
| 1.3 可逆过程           | (16) |
| 1.3.1 功与过程         | (16) |
| 1.3.2 准静态过程        | (18) |
| 1.3.3 可逆过程的定义与特征   | (18) |
| 1.4 热力学第一定律        | (19) |
| 1.4.1 热力学能         | (19) |
| 1.4.2 热力学第一定律的表达式  | (20) |
| 1.5 焓              | (20) |
| 1.5.1 等容热          | (20) |
| 1.5.2 等压热          | (21) |
| 1.6 热容             | (22) |
| 1.6.1 热容的概念        | (22) |
| 1.6.2 等容热容         | (22) |
| 1.6.3 等压热容         | (22) |

|                                     |      |
|-------------------------------------|------|
| 1.6.4 热容与温度的关系 .....                | (23) |
| 1.7 热力学第一定律对理想气体的应用 .....           | (23) |
| 1.7.1 焦耳-汤姆逊实验 .....                | (23) |
| 1.7.2 理想气体的 $C_p$ 与 $C_v$ 的关系 ..... | (24) |
| 1.7.3 理想气体的等温过程 .....               | (25) |
| 1.7.4 理想气体的绝热过程 .....               | (26) |
| 1.8 相变焓 .....                       | (27) |
| 1.8.1 相变焓的概念 .....                  | (28) |
| 1.8.2 相变焓与温度的关系 .....               | (29) |
| 1.9 反应焓 .....                       | (30) |
| 1.9.1 等容反应热与等压反应热 .....             | (30) |
| 1.9.2 热化学方程式 .....                  | (31) |
| 1.9.3 盖斯定律 .....                    | (31) |
| 1.10 几种热效应 .....                    | (32) |
| 1.10.1 生成焓 .....                    | (32) |
| 1.10.2 燃烧焓 .....                    | (33) |
| 1.10.3 溶解焓和稀释焓 .....                | (34) |
| 1.11 反应焓与温度的关系——基尔霍夫定律 .....        | (35) |
| 1.12 节流膨胀——实际气体的热力学能和焓 .....        | (36) |
| 1.12.1 节流膨胀概述 .....                 | (36) |
| 1.12.2 焦耳-汤姆逊系数与实际气体的热力学能和焓 .....   | (37) |
| 本章小结 .....                          | (37) |
| 思考题 .....                           | (38) |
| 习题 .....                            | (39) |
| 第2章 热力学第二定律 .....                   | (42) |
| 2.1 自发过程与热力学第二定律的经验叙述 .....         | (42) |
| 2.1.1 自发过程的共同特征 .....               | (42) |
| 2.1.2 热力学第二定律的经验叙述 .....            | (43) |
| 2.2 卡诺循环与卡诺定理 .....                 | (44) |
| 2.2.1 热机效率 .....                    | (44) |
| 2.2.2 卡诺循环 .....                    | (44) |
| 2.2.3 卡诺定理 .....                    | (45) |
| 2.3 熵的概念——熵与熵增原理 .....              | (47) |
| 2.3.1 可逆循环过程与可逆过程的热温商 .....         | (47) |
| 2.3.2 不可逆循环过程与不可逆过程的热温商 .....       | (48) |
| 2.3.3 熵增原理 .....                    | (49) |
| 2.4 熵变的计算 .....                     | (50) |
| 2.4.1 理想气体单纯 $pVT$ 变化过程 .....       | (50) |
| 2.4.2 理想气体混合过程 .....                | (52) |
| 2.4.3 实际气体、液体或固体单纯 $pVT$ 变化过程 ..... | (53) |

|                           |      |
|---------------------------|------|
| 2.4.4 相变过程                | (53) |
| 2.5 热力学第三定律               | (54) |
| 2.5.1 热力学第三定律的叙述          | (54) |
| 2.5.2 规定摩尔熵和标准摩尔熵         | (55) |
| 2.5.3 化学反应过程的熵变           | (55) |
| 2.5.4 熵的物理意义              | (56) |
| 2.6 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能        | (57) |
| 2.6.1 亥姆霍兹自由能             | (58) |
| 2.6.2 吉布斯自由能              | (58) |
| 2.6.3 吉布斯自由能变的计算          | (59) |
| 2.7 热力学状态函数之间的关系          | (62) |
| 2.7.1 热力学基本方程             | (62) |
| 2.7.2 麦克斯韦关系式             | (63) |
| 本章小结                      | (63) |
| 思考题                       | (64) |
| 习题                        | (64) |
| 第3章 多组分系统热力学              | (67) |
| 3.1 偏摩尔量                  | (67) |
| 3.1.1 偏摩尔量的定义             | (67) |
| 3.1.2 偏摩尔量的集合公式           | (68) |
| 3.1.3 吉布斯-杜亥姆公式           | (68) |
| 3.2 化学势                   | (69) |
| 3.2.1 化学势的定义              | (69) |
| 3.2.2 化学势判据               | (70) |
| 3.3 气体混合物中各组分的化学势         | (71) |
| 3.3.1 理想气体的化学势            | (71) |
| 3.3.2 非理想气体混合物的化学势——逸度的概念 | (71) |
| 3.4 稀溶液中的两个经验定律           | (72) |
| 3.5 理想液态混合物               | (72) |
| 3.6 理想稀溶液中各组分的化学势         | (73) |
| 3.6.1 理想稀溶液的定义            | (73) |
| 3.6.2 理想稀溶液中任一组分的化学势      | (74) |
| 3.7 实际溶液中各组分的化学势          | (74) |
| 3.8 化学势的应用——稀溶液的依数性       | (75) |
| 3.8.1 蒸气压下降               | (75) |
| 3.8.2 沸点升高                | (75) |
| 3.8.3 凝固点降低               | (76) |
| 3.8.4 渗透压                 | (77) |
| 本章小结                      | (78) |
| 思考题                       | (78) |

|                                             |       |
|---------------------------------------------|-------|
| 习题 .....                                    | (79)  |
| 第4章 化学平衡 .....                              | (81)  |
| 4.1 化学反应的进度、方向和平衡条件 .....                   | (81)  |
| 4.1.1 化学反应进度 .....                          | (81)  |
| 4.1.2 化学反应的方向和平衡条件 .....                    | (82)  |
| 4.1.3 化学反应的亲势 .....                         | (83)  |
| 4.2 化学反应的平衡常数 .....                         | (83)  |
| 4.2.1 气相反应的平衡常数 .....                       | (83)  |
| 4.2.2 液相反应的平衡常数 .....                       | (85)  |
| 4.3 标准摩尔生成吉布斯自由能 .....                      | (86)  |
| 4.3.1 标准状态下反应的吉布斯自由能变化值 .....               | (86)  |
| 4.3.2 标准摩尔生成吉布斯自由能 .....                    | (89)  |
| 4.4 影响化学平衡的因素 .....                         | (89)  |
| 4.4.1 温度对化学平衡的影响 .....                      | (90)  |
| 4.4.2 压力对化学平衡的影响 .....                      | (92)  |
| 4.4.3 惰性气体对化学平衡的影响 .....                    | (93)  |
| 本章小结 .....                                  | (94)  |
| 思考题 .....                                   | (94)  |
| 习题 .....                                    | (94)  |
| 第5章 相平衡 .....                               | (97)  |
| 5.1 基本概念 .....                              | (97)  |
| 5.1.1 相 .....                               | (97)  |
| 5.1.2 组分数 .....                             | (97)  |
| 5.1.3 自由度 .....                             | (99)  |
| 5.1.4 相律 .....                              | (99)  |
| 5.2 单组分系统相图 .....                           | (100) |
| 5.2.1 水的相图 .....                            | (101) |
| 5.2.2 硫的相图 .....                            | (103) |
| 5.2.3 克拉贝龙-克劳修斯方程概述 .....                   | (103) |
| 5.2.4 超临界流体萃取 .....                         | (105) |
| 5.3 二组分气-液平衡系统 .....                        | (106) |
| 5.3.1 理想溶液压力-组成图 .....                      | (106) |
| 5.3.2 理想溶液温度-组成图 .....                      | (108) |
| 5.3.3 非理想溶液的 $p$ - $x$ 图和 $T$ - $x$ 图 ..... | (109) |
| 5.3.4 精馏原理 .....                            | (111) |
| 5.3.5 完全不互溶液体系统——水蒸气蒸馏 .....                | (112) |
| 5.4 二组分液-液平衡系统 .....                        | (113) |
| 5.5 二组分液-固平衡系统 .....                        | (115) |
| 5.5.1 生成简单低共熔混合物相图 .....                    | (115) |
| 5.5.2 形成化合物的二组分系统相图 .....                   | (119) |



|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| 5.5.3 二组分部分互溶的系统相图 .....            | (121) |
| 5.6 三组分系统 .....                     | (122) |
| 5.6.1 三组分系统的组成表示法 .....             | (122) |
| 5.6.2 部分互溶三液体系统 .....               | (124) |
| 5.7 分配定律及其应用 .....                  | (125) |
| 5.7.1 分配定律 .....                    | (125) |
| 5.7.2 分配定律的应用——萃取 .....             | (126) |
| 本章小结 .....                          | (127) |
| 思考题 .....                           | (127) |
| 习题 .....                            | (127) |
| 第6章 电化学 .....                       | (130) |
| 6.1 电解质溶液及法拉第定律 .....               | (130) |
| 6.1.1 电解质溶液的导电机理 .....              | (130) |
| 6.1.2 法拉第定律 .....                   | (131) |
| 6.2 离子的电迁移和迁移数 .....                | (132) |
| 6.2.1 离子的电迁移现象 .....                | (132) |
| 6.2.2 离子的迁移数 .....                  | (133) |
| 6.3 电解质溶液的电导 .....                  | (135) |
| 6.3.1 电导、电导率与摩尔电导率的概念 .....         | (135) |
| 6.3.2 电解质溶液的电导测定 .....              | (136) |
| 6.3.3 电导率、摩尔电导率与浓度的关系 .....         | (137) |
| 6.3.4 离子独立移动定律和离子的摩尔电导率 .....       | (138) |
| 6.4 电导测定的应用 .....                   | (140) |
| 6.4.1 检测水的纯度 .....                  | (140) |
| 6.4.2 弱电解质的解离度及解离常数的测定 .....        | (140) |
| 6.4.3 难溶盐的溶解度(或溶度积)的测定 .....        | (141) |
| 6.4.4 电导滴定 .....                    | (141) |
| 6.5 电解质溶液的活度、活度系数及德拜-休克尔极限公式 .....  | (142) |
| 6.5.1 平均离子活度和平均离子活度系数 .....         | (142) |
| 6.5.2 离子强度 .....                    | (144) |
| 6.5.3 德拜-休克尔极限公式 .....              | (145) |
| 6.6 可逆电池与惠斯通标准电池 .....              | (145) |
| 6.6.1 原电池 .....                     | (145) |
| 6.6.2 可逆电池 .....                    | (146) |
| 6.6.3 惠斯通标准电池 .....                 | (147) |
| 6.7 原电池热力学 .....                    | (147) |
| 6.7.1 由可逆电动势计算电池反应的摩尔吉布斯自由能变 .....  | (147) |
| 6.7.2 由原电池电动势的温度系数计算电池反应的摩尔熵变 ..... | (148) |
| 6.7.3 电池反应摩尔反应焓的计算 .....            | (148) |
| 6.7.4 原电池可逆放电反应过程的可逆热 .....         | (148) |

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 6.7.5 能斯特方程 .....          | (149) |
| 6.8 电极电势和电池的电动势 .....      | (150) |
| 6.8.1 标准氢电极 .....          | (150) |
| 6.8.2 电极电势 .....           | (150) |
| 6.8.3 原电池电动势的计算 .....      | (153) |
| 本章小结 .....                 | (153) |
| 思考题 .....                  | (154) |
| 习题 .....                   | (154) |
| <b>第7章 化学动力学基础</b> .....   | (156) |
| 7.1 基本概念 .....             | (156) |
| 7.1.1 化学反应速率的定义 .....      | (156) |
| 7.1.2 化学反应机理的含义 .....      | (157) |
| 7.1.3 质量作用定律 .....         | (158) |
| 7.2 浓度对反应速率的影响 .....       | (159) |
| 7.2.1 反应级数 .....           | (159) |
| 7.2.2 零级反应的动力学方程及其特征 ..... | (159) |
| 7.2.3 一级反应的动力学方程及其特征 ..... | (160) |
| 7.2.4 二级反应动力学方程及其特征 .....  | (162) |
| 7.2.5 反应级数的确定 .....        | (163) |
| 7.3 几种典型的复杂反应 .....        | (165) |
| 7.3.1 对峙反应(可逆反应) .....     | (165) |
| 7.3.2 平行反应 .....           | (167) |
| 7.3.3 连串反应(连续反应) .....     | (168) |
| 7.4 温度对反应速率的影响 .....       | (169) |
| 7.4.1 范特霍夫经验规则 .....       | (170) |
| 7.4.2 阿仑尼乌斯公式 .....        | (170) |
| 7.4.3 活化能的概念 .....         | (170) |
| 7.5 复合反应的速率方程 .....        | (172) |
| 7.5.1 复合反应速率的近似处理方法 .....  | (172) |
| 7.5.2 链反应 .....            | (174) |
| 7.6 反应速率理论概述 .....         | (176) |
| 7.6.1 碰撞理论 .....           | (176) |
| 7.6.2 过渡状态理论 .....         | (177) |
| 7.7 溶剂对反应速率的影响 .....       | (180) |
| 7.8 催化作用 .....             | (181) |
| 7.8.1 催化作用的基本特征 .....      | (181) |
| 7.8.2 单相催化反应 .....         | (182) |
| 7.8.3 多相催化反应 .....         | (183) |
| 7.9 光化反应 .....             | (183) |
| 本章小结 .....                 | (184) |

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| 思考题                       | (185) |
| 习题                        | (185) |
| 第 8 章 表面现象                | (188) |
| 8.1 表面现象概述                | (188) |
| 8.1.1 比表面吉布斯自由能与表面张力      | (188) |
| 8.1.2 表面张力的影响因素           | (189) |
| 8.1.3 研究表面现象的热力学准则        | (190) |
| 8.2 润湿与铺展                 | (191) |
| 8.2.1 润湿作用                | (191) |
| 8.2.2 液体的铺展               | (192) |
| 8.3 高分散度对物理性质的影响          | (192) |
| 8.3.1 弯曲液面的附加压力——拉普拉斯方程   | (192) |
| 8.3.2 高分散度对蒸气压的影响         | (194) |
| 8.3.3 高分散度对溶解度的影响         | (195) |
| 8.3.4 高分散度对熔点的影响          | (195) |
| 8.3.5 亚稳态现象               | (195) |
| 8.4 溶液表面的吸附               | (196) |
| 8.4.1 溶液表面的吸附现象           | (196) |
| 8.4.2 吉布斯吸附等温式及其应用        | (196) |
| 8.5 表面活性剂                 | (197) |
| 8.5.1 表面活性剂的分类            | (197) |
| 8.5.2 亲水-亲油平衡值            | (197) |
| 8.5.3 表面活性剂的作用            | (199) |
| 8.6 气-固表面上的吸附             | (202) |
| 8.6.1 物理吸附与化学吸附           | (202) |
| 8.6.2 气-固表面吸附等温线          | (203) |
| 8.6.3 弗罗因德立希经验式           | (203) |
| 8.6.4 单分子层吸附理论——朗格缪尔吸附等温式 | (204) |
| 8.6.5 多分子层吸附理论——BET 吸附等温式 | (205) |
| 8.7 固-液界面上的吸附             | (206) |
| 8.7.1 分子吸附                | (206) |
| 8.7.2 离子吸附                | (207) |
| 8.7.3 固体吸附剂               | (207) |
| 8.8 粉体的性质                 | (208) |
| 8.8.1 粉体的比表面积             | (208) |
| 8.8.2 粉体的微粒数              | (209) |
| 8.8.3 粉体的密度               | (209) |
| 8.8.4 粉体的空隙率              | (209) |
| 8.8.5 粉体的吸湿性              | (209) |
| 8.8.6 粉体的流动性              | (210) |

|                        |       |
|------------------------|-------|
| 阅读材料                   | (210) |
| 本章小结                   | (212) |
| 思考题                    | (212) |
| 习题                     | (213) |
| <b>第9章 溶胶</b>          | (214) |
| 9.1 胶体化学概述             | (214) |
| 9.2 分散系统的分类及其特征        | (215) |
| 9.2.1 分散系统的分类          | (215) |
| 9.2.2 溶胶的基本特征          | (216) |
| 9.3 溶胶的制备与净化           | (216) |
| 9.3.1 制备溶胶的途径与必要条件     | (216) |
| 9.3.2 分散法制备溶胶          | (216) |
| 9.3.3 凝聚法制备溶胶          | (217) |
| 9.3.4 均匀溶胶的制备          | (218) |
| 9.3.5 溶胶的净化            | (218) |
| 9.4 溶胶的光学性质            | (219) |
| 9.4.1 光的吸收、散射与反射       | (219) |
| 9.4.2 瑞利公式             | (219) |
| 9.4.3 溶胶的颜色            | (220) |
| 9.4.4 比浊分析法的基本原理       | (220) |
| 9.4.5 超显微镜法测定胶体粒子的大小   | (221) |
| 9.5 溶胶的动力学性质           | (221) |
| 9.5.1 布朗运动             | (221) |
| 9.5.2 扩散               | (222) |
| 9.5.3 沉降               | (222) |
| 9.5.4 沉降平衡             | (223) |
| 9.5.5 溶胶的渗透压           | (223) |
| 9.6 溶胶的电学性质            | (223) |
| 9.6.1 电动现象             | (223) |
| 9.6.2 溶胶粒子的带电原因        | (225) |
| 9.6.3 胶团的结构            | (225) |
| 9.6.4 扩散双电层和溶胶的稳定性     | (226) |
| 9.6.5 电泳的计算和测定         | (227) |
| 9.7 溶胶的稳定性和凝结          | (228) |
| 9.7.1 溶胶的动力学稳定性和聚结不稳定性 | (228) |
| 9.7.2 电解质对溶胶的凝结作用      | (229) |
| 9.7.3 其他因素对溶胶凝结的影响     | (230) |
| 本章小结                   | (230) |
| 思考题                    | (231) |
| 习题                     | (231) |

|                                                                |       |
|----------------------------------------------------------------|-------|
| <b>第 10 章 大分子溶液</b> .....                                      | (233) |
| 10.1 大分子化合物的结构 .....                                           | (233) |
| 10.1.1 大分子化合物的结构特点 .....                                       | (233) |
| 10.1.2 大分子化合物的平均摩尔质量 .....                                     | (234) |
| 10.2 大分子溶液概述 .....                                             | (235) |
| 10.2.1 大分子溶液的基本性质 .....                                        | (235) |
| 10.2.2 大分子溶液对溶胶的作用 .....                                       | (236) |
| 10.3 大分子电解质溶液 .....                                            | (237) |
| 10.3.1 大分子电解质概述 .....                                          | (237) |
| 10.3.2 大分子电解质溶液的电学性质 .....                                     | (238) |
| 10.3.3 大分子电解质溶液的稳定性 .....                                      | (240) |
| 10.3.4 大分子电解质溶液的相互作用 .....                                     | (240) |
| 10.4 大分子溶液的渗透压 .....                                           | (240) |
| 10.4.1 大分子溶液的反常渗透压 .....                                       | (240) |
| 10.4.2 渗透压测定大分子的平均摩尔质量 .....                                   | (241) |
| 10.4.3 唐南膜平衡 .....                                             | (241) |
| 10.5 大分子溶液的黏度 .....                                            | (243) |
| 10.5.1 黏度的定义和表示方法 .....                                        | (243) |
| 10.5.2 大分子溶液黏度概述 .....                                         | (244) |
| 10.5.3 大分子电解质溶液的黏度 .....                                       | (246) |
| 10.5.4 流变性简介 .....                                             | (246) |
| 10.6 凝胶 .....                                                  | (248) |
| 10.6.1 凝胶的分类 .....                                             | (248) |
| 10.6.2 凝胶的结构 .....                                             | (248) |
| 10.6.3 胶凝作用和影响因素 .....                                         | (249) |
| 10.6.4 干胶的溶胀和影响因素 .....                                        | (249) |
| 10.6.5 离浆和触变 .....                                             | (250) |
| 本章小结 .....                                                     | (250) |
| 思考题 .....                                                      | (251) |
| 习题 .....                                                       | (251) |
| <b>附录</b> .....                                                | (252) |
| 附录 A 国际单位制(SI) .....                                           | (252) |
| 附录 B 一些物质的摩尔定压热容与温度的关系(101 325 Pa) .....                       | (254) |
| 附录 C 一些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(298 K) .....                              | (254) |
| 附录 D 一些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能、标准摩尔熵<br>及标准摩尔定压热容(298 K) ..... | (255) |
| <b>参考文献</b> .....                                              | (259) |

# 第 0 章 绪 论

## 0.1 物理化学课程的学习目的和内容

化学与人们的衣食住行、工业生产、军事技术、能源开发、太空探索等息息相关,化学变化也随处可见,而化学过程总是包含或是伴有物理过程。例如:燃烧反应发生时有热量放出,同时伴随着发光现象;电池是利用氧化还原反应产生电流;氨气的合成会导致系统压力的下降等。另一方面,一些物理因素也会引发或影响化学变化。例如:光照射到照相底片上可引起  $\text{Ag}^+$  离子的还原而使图像显示出来;光照会促使高锰酸钾的分解,加热也能促使一些反应的发生和发展等。物理化学就是研究化学现象和物理现象之间的相互联系,以便找出化学变化中最具有普遍性规律的一门学科。或者说,物理化学是从物质的物理现象与化学现象的联系入手,来探求化学变化基本规律的一门学科。物理化学是化学的理论基础,它所研究的是普遍适用于各个化学分支的理论问题,所以物理化学曾被称为理论化学。

在 18 世纪中叶,俄国科学家罗蒙诺索夫(М. В. Ломоносов, 1711—1765)最早使用“物理化学”这一术语。到 19 世纪中叶,资本主义社会的生产已经有了很大发展,自然科学的许多学科,包括物理化学都是在这时期建立发展起来的。原子-分子学说的出现、气体分子运动论的产生、元素周期律的发现、经典热力学第一定律和第二定律的建立、化学热力学的发展等,都为物理化学的形成和发展奠定了基础。1887 年,德国科学家奥斯特瓦尔德(F. W. Ostwald, 1853—1932)和荷兰科学家范特霍夫(J. H. van't Hoff, 1852—1911)联合创办了德文版的《物理化学杂志》,标志着物理化学这一学科的诞生。

物理化学作为化学的一个分支,它的主要内容包括以下三个方面。

(1) 化学热力学 研究化学反应能量关系及化学变化的方向和限度。即在指定条件下,某一化学反应应该朝哪个方向进行,进行到什么程度,外界条件(如压力、温度、浓度等因素)如何影响化学反应的方向和限度。研究这一类问题属于化学热力学的范畴。经典化学热力学的理论比较成熟,其结论也十分可靠,是许多科学技术的基础。例如,采用热力学的方法研究化学平衡、相平衡、电化学等方面的问题都是很成功的。

(2) 化学动力学 研究化学反应的速率和机理,研究外界因素(如温度、压力、浓度等)如何影响化学反应速率,并深入研究化学反应的微观过程,反应物经过怎样的步骤得到产物,即机理问题。但动力学的研究受到实验条件限制,其研究仍处于宏观动力学阶段,其理论还不够成熟。近年来,实验手段大大改进,如用短脉冲激光激发分子束、计算机快速数据处理等研究手段,开辟了一个化学的新领域——分子反应动力学。因此,化学动力学仍是当前十分活跃的研究领域。

(3) 物质结构(也称结构化学) 研究物质结构与性能的关系。物质的性质从本质来看取决于内部的结构,只有深入了解物质的内部结构,才能真正理解化学反应的内在因素,达到控制化学反应的发生和发展的目的。

物理化学的发展很快,分支较多,内容浩如烟海,作为应用型本科院校的基础课程,通常选

择以下几个部分作为教学内容。

(1) 化学热力学:研究一个系统的各种平衡性质之间的关系,阐明物质在化学变化过程中能量转变规律,并判断化学变化的方向和限度。

(2) 化学平衡:用热力学基本原理和规律研究化学反应的方向、平衡的条件、反应的限度以及平衡时物质的数量关系。

(3) 相平衡:相平衡是热力学的一个分支,通过相图研究各种类型相变化的规律。

(4) 电化学:主要研究化学能与电能之间相互转化的规律。

(5) 化学动力学:研究化学反应的速率,探讨化学反应的机理,并研究浓度、温度、光、介质、催化剂等因素对反应速率的影响。

(6) 表面现象:用热力学原理研究多相系统中各相界面间物质的特性。

(7) 胶体化学:主要研究胶体物质的特殊性能。

物理化学与化学中的其他学科(如无机化学、有机化学、分析化学等)之间有着密切的联系。无机化学、有机化学、分析化学等各有自己特殊的研究对象,但物理化学则着重研究更具有普遍性的、更本质的化学变化的内在规律性。物理化学所研究的正是其他化学最关心的问题。现代无机化学、有机化学、分析化学在解决具体的问题时,在很大程度上需要利用物理化学的规律和方法。由此看来,物理化学与其他几门化学的关系是十分密切的。

## 0.2 物理化学的研究方法

物理化学是自然科学中的一个分支,它的研究方法和一般的科学研究方法有着共同之处。它的发展完全遵循“实践→理论→再实践”的认识过程,即分别采用归纳法和演绎法,从众多实验事实概括出一般,再从一般推理到个别的思维过程。在实践过程中,人们积累了大量的实际知识,也不断涌现出大量有待解决的问题。为了解决这些问题,需要探讨事物的内在联系。人们在已有知识的基础上,进行了有计划的实验。通过实验可以人为地控制一些因素或条件,把自然过程有意识地加以简化,这样就有可能忽略次要因素,抓住其中的主要矛盾,从复杂的现象中找出规律性的东西,以一定的形式表达出来,这就是定律。这些定律还只是客观事物规律性的描述,还不能了解这种规律性的本质和内在原因。为了解释这种定律的内在原因,就需要根据已知的实验事实和实际知识,通过思维,提出假说,来说明这种规律性存在的原因;根据假说作逻辑性推理,还可预测客观事物的新的现象和规律,如果这种预测能被多方面的实践所证实,则这种假说就成为理论或学说。理论必须继续受到实践的考验,才能不断地得以充实和发展。

物理化学的研究方法,由于研究对象的特殊性,除必须遵循一般的科学方法以外,还有其特殊的研究方法。它可以分为热力学的方法、统计力学的方法及量子力学的方法。热力学的方法适用于宏观系统,量子力学的方法适用于微观系统,统计力学的方法则为两者的桥梁。

热力学是以众多质点所构成的系统为研究对象,以经验概括出的两个定律为基础,经过严密的逻辑推理,建立了一系列热力学函数及其变量,用以判断变化的方向和找出平衡条件。热力学在处理问题时采取宏观的方法,不需知道系统内部粒子的结构,不需知道其变化的细节,只需知道其起始和终了状态,然后通过宏观性质的变化(如温度、压力、体积、吸热、放热等)来推知系统内部性质的变化。经典热力学只考虑平衡系统,没有时间观念。采用热力学的方法

来研究化学平衡、相平衡、反应的热效应及电化学等方面的问题既成功,又有效。它的结论十分可靠,至今仍然是许多科学技术的基础。

量子力学是以微观物体(如分子、原子、电子等)为研究对象,以微粒能量转换的量子性及微粒运动的统计性为基础,用量子力学的基本方程(E. Schrodinger 方程)研究组成系统的微观粒子之间的相互作用及其规律。它已成功地应用于物质结构的研究,也已被用来解释化学反应的机理。

统计力学是以概率的定律为基础来研究大量质点的运动规律的,也是微观的方法。它利用统计的方法探讨系统对外所表现出来的宏观物理性质,在物理化学中沟通了宏观和微观的领域,对物质的宏观性质给以更深刻的说明。

这三种方法虽然各有区别,适用范围也不相同,但是在解决问题时是相互补充的。

### 0.3 物理化学课程的学习方法

当前是“知识爆炸”的时代,各种科学知识以惊人的速度在飞速增长。因此,在学习每一门课程的过程中,不仅仅要获取一定的知识,更重要的是如何能培养获取知识的能力。这种能力不可能通过某一门课程的学习就能培养出来,而是要通过各门课程和各个教学环节逐步培养而形成一种综合性的能力。物理化学是化学科学中的一门重要学科,它借助数学、物理等基础学科的理论及其提供的实验手段,研究化学科学中的原理和方法,研究化学系统行为为最一般的宏观、微观规律和理论,是化学的理论基础。通过学习物理化学课程,应当培养一种理论思维的能力;用热力学观点分析其有无可能;用动力学观点分析其能否实现;用分子和原子内部结构的观点分析其内在原因。

因此,如何学好物理化学这门课程,除了一般学习中行之有效的方法以外,针对物理化学课程的特点,提出以下几点建议。

(1) 注意逻辑推理的思维方法,反复体会感性认识和理性认识的相互关系。要知道物理化学的概念、理论都是从客观实际中概括、归纳出来的,学习时要注意联系生活中的客观现象进行思考、推理,这样就不会觉得难以理解,还会感到生动有趣。

(2) 学会抓住重点,善于总结。本书在每一章后面都有本章小结,目的是帮助学生把握各章的核心思想,引导学生领会章节之间的联系,知道来龙去脉。学会重要理论和计算公式在实际中的应用,对一些实际工作中用得不多又比较难掌握的精确定量计算只需了解。

(3) 学会自己动手推导公式。掌握重点公式的使用条件、适用范围、物理意义以及与其他公式的区别和联系,要在理解的基础上加以记忆。

(4) 多做习题,掌握解题方法。通过做题可以慢慢领会理论、概念和公式的本质以及它们之间的关系,从而加深对它们的理解,做到融会贯通。

(5) 课前预习,对章节内容做到心中有数;课上认真听讲,把握思路,抓住重点;课后仔细研究,勤于思考,加深理解,培养自学和独立思考的能力。

(6) 重视实验课。物理化学是理论与实验并重的学科,理论的发展离不开实验的启示和检验。实验课的任务不仅是让学生掌握实验仪器的正确使用方法,掌握化学实验技能,重要的是验证、巩固、加深课堂所学的基础理论知识,关键还在于培养学生实践动手能力、综合分析问题和解决问题的能力。例如,如何将一个复杂的实际问题,经过适当的简化、假设后建立合理的物理模型,并利用数学方法导出简洁的结果。



## 0.4 气体的性质

在自然界物质的三种聚集状态中,气体是最简单的。通常,最容易用分子模型对气体进行研究,所以对它的研究最多,也最为透彻。另外,人们在工业生产和科学研究中经常使用到气体,研究它的性质和变化规律,就更具有重要的理论和实际意义。其中,对理想气体的研究及理想气体状态方程的确立,不仅为计算低压气体的性质提供了直接的近似方法,而且为处理真实气体提供了参照标准,同时为许多其他物理化学问题的研究提供了重要基础。

### 0.4.1 理想气体

经过长期的观察研究,在17世纪、18世纪就总结了若干经验规律。

(1) 玻意耳(R. Boyle, 1662)定律,它可表述为:在恒定温度下,一定量气体的体积和压力成反比。

(2) 盖·吕萨克(J. Gay-Lussac, 1808)定律,它可表述为:在恒定的压力下,一定量气体的体积与绝对温度成正比。

(3) 阿伏伽德罗(A. Avogadro, 1811)定律,它可表述为:任意两种气体当温度相同时,具有相同的平均动能。同时可得到推论:同温同压下,同体积的各种气体所含的分子个数相同。

这些定律都是描述在不同的特定条件下,气体的物质的量 $n$ 与其压力 $p$ 、体积 $V$ 和温度 $T$ 之间的相互关系,是对各种气体都普遍适用的,其数学式分别为

玻意耳定律  $pV = \text{常数} \quad (n, T \text{ 恒定})$

盖·吕萨克定律  $V/T = \text{常数} \quad (n, p \text{ 恒定})$

阿伏伽德罗定律  $V/n = \text{常数} \quad (p, T \text{ 恒定})$

上述经验规律都是在温度不太低、压力不太高的情况下总结出来的。受当时实验条件限制,测量的精度虽不高,但三个定律都客观地反映了低压气体服从的 $pVT$ 简单关系,将三个定律合并,可整理得出理想气体状态方程:

$$pV = nRT \quad (0-1)$$

式中,除有 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$ 四个物理量以外,还有一个常数 $R$ ,是理想气体状态方程中的一个普遍适用的比例常数,称为摩尔气体常数,或简称为气体常数。式中, $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$ 分别采用国际单位制Pa(帕斯卡, Pascal,  $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ )、 $\text{m}^3$ (立方米)、K(开尔文, Kelvin)和mol(摩尔, Mole)时, $R$ 的单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (焦·摩 $^{-1}$ ·开 $^{-1}$ )。

实际上,物质无论以何种状态存在,其内部的分子之间都存在着相互作用。分子间的相互作用力 $F$ 、相互作用势能 $E$ 都是分子间距离 $r$ 的函数,其关系式为

$$F = - \frac{dE(r)}{dr} \quad (0-2)$$

负号代表吸引,例如,随着 $r$ 的减小,如果分子间势能 $E$ 降低,则 $F$ 为负值,此时分子间表现为吸引力。

分子间的相互作用势能包含了分子间的两种相互作用关系:相互吸引和相互排斥。按照兰纳德-琼斯(Lennard-Jones)的势能理论,两个分子间的相互吸引势能与距离 $r$ 的6次方成反比,相互排斥势能与距离 $r$ 的12次方成反比,而总作用势能 $E$ 为两者之和:

$$E = E_{\text{吸引}} + E_{\text{排斥}} = - \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (0-3)$$