

物理化学

邵之三 邹荣乐 左其瑞 编



中国科学技术大学出版社

物 理 化 学

邵之三 邹荣乐 左其瑞 编

中国科学技术大学出版社

1992 • 合肥

(皖) 新登字08号

物 理 化 学

邵之三 邹荣乐 左其瑞 编

*

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号, 230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

*

开本: 850×1168/32 印张: 16.75 字数: 431千

1992年8月第1版

1992年8月第1次印刷

印数: 1—8000册

ISBN 7-312-00366-4/O·118 定价: 8.00 元

内 容 简 介

物理化学是普通化学、无机化学和分析化学的后续课程，又是化工、冶金、地质等类工科专业以及部分轻工、机械类专业的一门必修基础课程。内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、化学平衡、相平衡、电化学、表面化学、化学动力学、胶体化学等章。每章后附有思考题和习题，书末给出了习题答案。该书注重于物理化学概念的阐述，尽量简化数学推导，可作为工科院校和师范院校物理化学教材，对于农学、生物学、医学和环境科学等专业，也有一定参考价值。

前 言

目前国内出版的《物理化学》教材多数只适用于化学化工专业，教学学时较多。而一些非化学化工的工科专业的物理化学教学只有70~80学时，使用这些教材很不方便。编写本书目的就是为金属材料热加工、粉末冶金、地质、水文、选矿、建材、给排水、农业工程、食品工程、化工机械、热工及环境工程等非化学化工专业提供一本适合的物理化学教材。

本书是根据国家教委“物理化学教学指导委员会”所制订的“高等学校工科本科物理化学课程教学基本要求”而编写的，适用于70~80学时的理论教学要求。使用时亦可按专业需要自行取舍教材内容。

本书特点：1. 既注重基本理论，又反映本学科现代发展水平，阐述深入浅出，简炼清晰。2. 广泛联系非化学化工各专业实际，同时，又保证本学科的科学性、系统性和完整性。3. 为培养学生分析问题、解决问题的能力，加深理解基本理论，本书精选了大量的例题、思考题和习题。

本书共分九章，各章作者及所在单位如下：绪论，邹荣乐（江西工业大学）；第一章，热力学第一定律，宋中庆（大连海运学院）、左其瑞（安徽工学院）；第二章，热力学第二定律，邵之三（合肥工业大学）、左其瑞；第三章，溶液，汤康永（安徽建工学院）、左其瑞；第四章，化学平衡，曹庆林（合肥工业大学）；第五章，相平衡，第九章，胶体化学，郭良琮（山东矿业学院）；第六章，电化学，王平华（北京农业大学）；第七章，表面现象，邹荣乐、鲁道荣（合肥工业大学）、朱云贵（安

徽工学院)；第八章，化学动力学，左其瑞，李家瑶(江西工业大学)。本书最后由邵之三、邹荣乐定稿。

本书写成后，承蒙天津大学宋世谟教授、南京大学陈瑞华副教授审阅并提出许多宝贵意见，华东工学院傅贻棠教授亦审阅部分章节，在此一并致谢。

限于作者水平，本书错误和不妥之处在所难免，敬请读者批评和指正。

编 者

1991. 2.

主要的物理、化学量符号

A	面积、亥姆霍兹函数、指前因子	$\Delta_c H_{m,B}^\circ$	物质 B 的标准摩尔燃烧焓
A_m	摩尔亥姆霍兹函数	h	普朗克常数
a	活度	I	电流强度、离子强度
$a_{\pm}$	离子平均活度	K°	标准平衡常数
C	热容	K	平衡常数 ($K_p, K_x, K_c, K_\phi, K_f$)
C_p	恒压热容	k	反应速率常数
C_v	恒容热容	k	波尔兹曼常数
$C_{p,m}$	恒压摩尔热容	L	阿伏伽德罗常数
$C_{v,m}$	恒容摩尔热容	m_B	物质 B 的质量摩尔浓度
c	物质的量浓度、光速	$m_{\pm}$	离子平均浓度
D	扩散系数	n	物质的量、反应电子数、反应级数
e	基本电荷	p	压力
E	电动势、活化能	p°	标准压力
E°	标准电动势	p^*	纯物质的饱和蒸气压
f	逸度、热力学自由度	Q	热量
F	法拉第常数	R	通用气体常数
G	吉布斯函数	r	半径
G_m	摩尔吉布斯函数	S	熵
$\Delta_f G_{m,B}^\circ$	物质 B 的标准摩尔生成吉布斯函数	$S_{m,B}^\circ$	物质 B 的标准摩尔熵
H	焓	t	时间、迁移数
$\Delta_f H_{m,B}^\circ$	物质 B 的标准摩尔生成焓	T	热力学温度

U	内能、离子淌度 (U_+ 、 U_-)	θ	接触角、复盖度
u	反应速率	λ	光波长、离子的摩尔电导率 (λ_+ 、 λ_-)
V	体积、电压	λ_m	电解质摩尔电导率
V_m	摩尔体积	μ	化学势、折合质量
W	功	ν	化学计量数、频率、1mol 电解质电离生成的正负离子总数 ($\nu = \nu_+ + \nu_-$)
x_B	物质 B 的物质的量分数 (摩尔分数)	ξ	反应进度
y_B	混合蒸气中 B 的摩尔分数	ζ	反应速率
Z	碰撞数、离子价数 (Z_+ 、 Z_-)	Π	渗透压
γ	活度系数	ρ	密度
$\gamma_{\pm}$	离子平均活度系数	σ	表面张力
Γ	吸附量	ϵ	电极电势
δ	电动电势	$\epsilon^\ominus$	标准电极电势
η	热机效率、超电势	Ω	热力学几率、微观状态数

目 次

前言	(i)
主要的物理、化学量符号	(ix)
绪论	(1)
第一章 热力学第一定律	(8)
§ 1.1 热力学基本概念	(9)
§ 1.2 热力学第一定律	(21)
§ 1.3 焓	(23)
§ 1.4 热容	(25)
§ 1.5 热力学第一定律在简单物理过程中的应用	(30)
§ 1.6 热化学的基本概念	(39)
§ 1.7 盖斯定律和反应焓	(42)
§ 1.8 基尔霍夫公式	(46)
思考题	(49)
习题	(51)
第二章 热力学第二定律	(56)
§ 2.1 自发过程的共同特征	(57)
§ 2.2 热力学第二定律	(59)
§ 2.3 卡诺定理	(61)
§ 2.4 熵函数、熵判据及熵增原理	(64)
§ 2.5 熵变的计算	(70)
§ 2.6 热力学几率与熵函数的统计意义	(77)
§ 2.7 热力学第三定律与标准熵	(82)
§ 2.8 吉布斯函数和亥姆霍兹函数	(86)
§ 2.9 ΔG 的计算	(90)

§ 2.10	恒定组成封闭系统的热力学关系式	(96)
§ 2.11	吉布斯-亥姆霍兹方程	(102)
思考题		(106)
习题		(109)
第三章 溶液		(114)
§ 3.1	溶液及溶液的浓度	(114)
§ 3.2	偏摩尔量及化学势	(117)
§ 3.3	拉乌尔定律和亨利定律	(131)
§ 3.4	理想溶液	(137)
§ 3.5	理想稀溶液	(142)
§ 3.6	实际溶液	(153)
思考题		(165)
习题		(167)
第四章 化学平衡		(172)
§ 4.1	化学反应的摩尔吉布斯函数变	(172)
§ 4.2	化学反应的标准平衡常数	(175)
§ 4.3	气相反应的平衡	(178)
§ 4.4	分解压	(185)
§ 4.5	溶液中的化学平衡	(187)
§ 4.6	标准平衡常数与温度的关系	(192)
§ 4.7	影响化学平衡的其他因素	(196)
§ 4.8	同时平衡	(199)
思考题		(202)
习 题		(204)
第五章 相平衡		(208)
§ 5.1	相律	(208)
§ 5.2	单组分系统相图	(213)
§ 5.3	克拉贝龙-克劳修斯方程	(219)
§ 5.4	二组分系统相图	(223)

§ 5.5	二组系分统简单低共熔混合物相图	(236)
§ 5.6	二组分系统生成化合物相图	(242)
§ 5.7	二组分系统形成固熔体相图	(245)
§ 5.8	液相部分互溶的二组分系统液-固相图	(252)
思考题		(254)
习 题		(256)
第六章 电化学		(264)
§ 6.1	电解质溶液的导电	(264)
§ 6.2	电导与电解质溶液浓度的关系	(268)
§ 6.3	电导与离子的迁移	(269)
§ 6.4	平均离子活度和平均离子活度系数	(272)
§ 6.5	可逆电池与不可逆电池	(277)
§ 6.6	电池电动势的产生	(280)
§ 6.7	电池电动势的测定	(283)
§ 6.8	可逆电池热力学	(286)
§ 6.9	可逆电池的基本方程—能斯特方程	(289)
§ 6.10	电极电势	(290)
§ 6.11	可逆电极的类型	(298)
§ 6.12	浓差电池	(300)
§ 6.13	电动势测定的应用	(302)
§ 6.14	ϕ -pH 图	(304)
§ 6.15	分解电压	(308)
§ 6.16	极化作用	(311)
§ 6.17	电解时的电极反应	(321)
§ 6.18	金属的腐蚀与防腐	(323)
思考题		(330)
习题		(332)
第七章 表面化学		(338)
§ 7.1	分散度与比表面	(339)

§ 7.2	表面自由能与表面张力	(340)
§ 7.3	润湿现象	(344)
§ 7.4	毛细现象	(350)
§ 7.5	开尔文公式	(354)
§ 7.6	分散度对系统性质的影响	(356)
§ 7.7	溶液的表面现象	(361)
§ 7.8	气体在固体上的吸附现象	(365)
§ 7.9	固体在溶液中的吸附	(373)
§ 7.10	表面活性剂	(381)
思考题		(385)
习题		(387)
第八章	化学动力学	(392)
§ 8.1	引言	(392)
§ 8.2	反应速率	(293)
§ 8.3	化学反应的速率方程	(396)
§ 8.4	速率方程的积分式	(401)
§ 8.5	反应级数的测定	(412)
§ 8.6	复杂反应的机理	(416)
§ 8.7	链反应	(427)
§ 8.8	温度对反应速率的影响	(433)
§ 8.9	反应速率理论简介	(439)
§ 8.10	多相反应动力学	(448)
§ 8.11	催化作用	(453)
思考题		(457)
习题		(459)
第九章	胶体化学	(464)
§ 9.1	胶体与分散系	(464)
§ 9.2	溶胶的制备与提纯	(466)
§ 9.3	溶胶的光学性质	(468)

§ 9.4	溶胶的动力学性质·····	(470)
§ 9.5	溶胶的电学性质·····	(475)
§ 9.6	胶团结构·····	(481)
§ 9.7	溶胶的稳定性与聚沉·····	(484)
§ 9.8	悬浮液、乳状液、泡沫和气溶胶·····	(487)
§ 9.9	高分子溶液简介·····	(491)
思考题	·····	(496)
习想	·····	(497)
附录	·····	(500)
答案	·····	(512)

绪 论

物质世界的千姿百态，物质运动的千变万化，编织出了一幅大自然五彩缤纷，琳琅满目的美丽图画。大自然的奥秘有待人们去探求，大自然的规律有待人们去寻觅。“愿天地之美，而达万物之理。”这是两千多年前庄子曾经提出了的愿望。

从蒸汽机的诞生到量子论的创立和发展，一个多世纪的艰苦历程，使人类对大自然的认识，发生了天渊之别的深刻变化。

随着生产的发展，自然界探索领域的扩大，要求人们从多层次、多方位去认识物质世界，推动人们从物质运动的彼此关联和转化来考察各类现象。致使一系列种类繁多的自然学科应运而生。

化学和物理两个学科之间是互相影响和互相渗透的。光、电、热等物理现象常常是随化学变化相伴而生；正是这些物理因素，反过来又可以影响化学反应的发生和进行。物理化学（Physical Chemistry）正是从物理和化学现象之间的关联和转化出发，从理论上来探讨物质变化规律的一门学科。近年来，由于邻近学科的相互交织与渗透，促使现代物理化学课程已经出现了体系多样化和复杂化的新趋势。

一、物理化学研究的内容和方法

（一）物理化学的研究内容

一般说来，物理化学研究的内容，包括三个方面：即化学热力学（chemical thermodynamics）、化学动力学（chemical

kinetics) 和物质结构 (substantial structure)。

化学热力学是研究反应的方向和限度，研究反应的可能性问题。即如何使反应发生以及处理和控制某一反应，使之获得的产率最高，提供的能量最多，取得的效益最好。

化学动力学是研究反应的速率和机理，研究反应的现实性问题。即如何选择最佳途径，控制反应条件，提高或抑制反应速率。

物质结构是研讨物质内部的结构，探求物质内部结构和性质的关系。不过，物质结构已另设课程进行讲授，不包括在本教材以内。

(二) 物理化学的研究方法

实践出真知，物理化学的基本原理都来自于生产实践和科学实验之中。同时，物理化学的理论、定律和公式，均须在实践中检验。由此可知，研究物理化学的主要方法应是实验的方法。实验中除了常用的化学分析外，大多采用物理的方法。诸如热学（计温、量热）、电磁学（电位、电导、磁化率、偶极矩、核磁共振测量）、光学（旋光、各种光谱、折射率的测量）和原子物理学（放射性、同位素、质谱的应用）等等。

此外，物理化学又具有独特的研究方法。其中包括热力学方法、统计力学方法和物质结构的方法。热力学方法是从大量粒子组成的宏观系统出发，以热力学定律为基础，应用热力学函数，通过严密的论证和逻辑的推理，探讨系统平衡的原理。热力学只知宏观状态的始终，不去追究内在的结构，即“知其然，不知其所以然。”而统计力学则是应用统计的方法，由少数粒子运动的行为来推断大量粒子系统的规律，把微观的运动与宏观的表现密切联系起来。物质结构方法是以微粒和波动二重性为基础，建立了描述核外电子在原子、分子中运动规律的量子力学 (quantum mechanics)，以及专门研究分子结构、晶体结构与性质之间关系的结构化学 (structural chemistry)。由于所有化学现象都

是原子核和外围电子的重新排列与组合，故化学基本规律的研究，还有赖于物质结构方法的发展。

总之，物理化学的研究方法可总括为两类，一是宏观归纳法，即由实验数据的分析、综合，概括为原理或定律，从而得出宏观规律的理论。如热力学第一、第二定律就是由前人从实践中总结出来的。二是微观演绎法，即根据已有的知识，提出假设和模型，再通过数学运算和演绎、推理，总结出微观规律的理论。如反应速率理论、溶液理论等。这两种方法是互相联系、互相补充的。由于宏观与微观研究方法的结合，使人们对物质世界宏观规律的认识，深入到了微观的本质。

二、物理化学的发展概况

19世纪中叶，随着工业生产的发展，特别是由于蒸汽机的广泛应用，热力学开始建立和发展起来。1844~1848年由迈耶(Mayer)、焦耳(Joule)、亥姆霍兹(Helmholtz)等人建立了与热现象有关的能量转换和守恒定律，即热力学第一定律。1850~1851年开尔文(Kelvin)和克劳修斯(Clausius)建立了描述能量传递方向的热力学第二定律，从此奠定了热力学的理论基础。随后，人们试图按照热力学定律，应用化学与物理、数学相结合的方法，从理论上去认识化学变化的规律，从而产生了物理化学这门新学科。以后逐步发展成化学热力学、化学动力学和物质结构三大研究领域。

20世纪初期，培克莱尔(Becquerel)、居里(Curie)夫妇、卢瑟福(Rutherford)等人打破原子不可分割的旧观念，证实了原子核的存在。随之，普朗克(Planck)、德布罗意(L. de Broglie)和薛定谔(Schrödinger)等人建立了量子理论(quantum theory)。从此使物理化学的研究，由宏观进入微观，扩展到了物质世界的内部。促进了物质结构和化学键理论

的发展。近十年来，在量子理论基础上，李远哲教授等人运用独特的分子束效应，建立了分子反应动力学 (molecular reaction dynamics)，把化学动力学的研究推向了一个新的高度。

由于热力学预言反应方向和限度的精确性与动力学预告反应速率与机理的粗略性存在很大距离，经过各国科学家的共同努力，近二十年在非平衡、非线性领域内，热力学和统计力学的研究，已取得了新的突破。以普利高津 (prigogine) 教授为首的布鲁塞尔学派，建立了耗散结构 (Consumptive Structure) 理论，对阐明远离平衡的自组织现象起了关键的作用。为热力学与动力学两者之间架起了一座桥梁，对不可逆过程热力学 (thermodynamics of irreversible processes) 和统计物理学理论做出了杰出的贡献。

三、物理化学在非化学化工类 专业的地位和作用

物理化学是化工、冶金、地质等类工科专业以及部分轻工、机械类专业的一门必修基础课程。它所研究的化学反应、相变化及有关物理变化的基本原理，其中主要是指平衡和反应速率的原理，具有普遍的指导意义。由于物理化学中的理论、定律和公式，均来自于化学实践之中，因此，必将反过来对工农业生产实践中各类有关的化学问题，起着重要的指导作用。

一切科学都是适应社会生产的需要而产生、发展起来的。就自然科学而言，它的总任务不外乎三条：即合成新材料，开发新能源，创造新机器。物理化学作为自然科学的一个分支，由于邻近学科中的新发现，使得人们对物理化学的研究，产生了新的兴趣。目前，人们对新材料的注意力，已转移到复合材料、聚合物和复杂混合物。新能源已着手从光能、核能和太阳能方面进行开