

新时期教师教育改革系列教材

总主编 皮修平 副总主编 杨汉云

物理化学

主编 屈景年

 中国人民大学出版社

新时期教师教育改革系列教材
总主编/皮修平 副总主编/杨汉云

物 理 化 学

主 编 屈景年

副主编 李强国

撰稿人(按姓氏笔画为序)

李俊华 李强国

屈景年 莫运春

中国人民大学出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学 / 屈景年主编

北京: 中国人民大学出版社, 2009

新时期教师教育改革系列教材

ISBN 978-7-300-10734-9

I. 物…

II. 屈…

III. 物理化学-师范大学-教材

IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 082832 号

新时期教师教育改革系列教材

总主编/皮修平 副总主编/杨汉云

物理化学

主 编 屈景年

副主编 李强国

出版发行 中国人民大学出版社

社 址 北京中关村大街 31 号

邮政编码 100080

电 话 010-62511242 (总编室)

010-62511398 (质管部)

010-82501766 (邮购部)

010-62514148 (门市部)

010-62515195 (发行公司)

010-62515275 (盗版举报)

网 址 <http://www.crup.com.cn>

<http://www.ttrnet.com>(人大教研网)

经 销 新华书店

印 刷 北京山润国际印务有限公司

规 格 170 mm×228 mm 16 开本

版 次 2009 年 8 月第 1 版

印 张 41.5

印 次 2009 年 8 月第 1 次印刷

字 数 850 000

定 价 68.00 元

版权所有 侵权必究 印装差错 负责调换

新时期教师教育改革系列教材

编委会

丛书总主编 皮修平

丛书副总主编 杨汉云

丛书编委会 (按姓氏笔画顺序)

邓红卫	叶经文	皮修平	朱迪光	何敦培
李迎春	李玲玲	杨汉云	陈列尊	周健生
屈景年	段桥生	胡建忠	赵新云	唐芳贵
徐雨明	聂东明	高峰	雷振华	魏书敏

总 序

20 世纪 70 年代以来，特别是进入 21 世纪以来，以知识创新和新技术变革为基本特征的知识经济和信息化社会给人们带来巨大的影响和挑战，并由此引发了社会各领域的深层次变革。在教育领域，这些挑战和深层次变革带来的影响，最为核心、最为根本的，莫过于人才观、质量观和教育观的转变与重树，“培养什么样的人 and 怎样培养人”成为这一时期我国教育改革与发展不可回避的时代命题。如何回应这一时代命题？从普通民众到教育工作者，从教育部门到高等院校，从中央到地方，人们都在思索，都在求解。在这样的背景下，世纪之交，我国在基础教育领域率先吹响了回应号角，掀起了新一轮的课程改革，力图以课程改革为核心环节和突破口，打通一条培养具有创新精神和实践能力的高素质人才的革新之路。

然而，要打通这样一条路并非一帆风顺。新课程改革的推行和实施，并不像当初想象的那样容易，即通过对原有的教师进行培训自然就可以达成。事实证明，仅仅通过培训来推行新课程改革是远远不够的，因为新课程改革是全方位的，涉及教育观、教师观、学生观、课程观、教学观等一系列从教育理论到教学实践的全面变革和转向，特别是一线教师和新教师对新课程改革全新理念的深刻理解和全面把握以及将之转变为有效的教育教学实践行为不可能在短期内做到，它需要从师资培养的源头做起，即重新检视传统师范教育的人才培养理念、体制机制和模式，将职前教师教育改革（师范教育）与基础教育新课程改革实质性地对接起来，主动搭建和打造适应基础教育新课程改革与实施要求的师资培养平台。如何将职前教师教育改革（师范教育）与基础教育新课程改革进行实质性的对接，如何搭建和打造这个平台？这些问题无疑要落实到教师教育改革与实践的头上，而作为地方基础教育师资培养的主体和推动基础教育改革发展的中坚力量，地方高师院校必须主动出击，以理论探索和实践行动的勇气与自信作出积极回应。

在开放的教师教育体制下，非师范院校向师范横向扩展以及师范院校也走“师范与非师范共同发展的道路”，在一定程度上已经或正在淡化和冲击着教师教育的特色和内涵，地方高师院校逐渐远离自己的本色，服务基础教育的能力和特点受到了弱化。为此，高师院校必须打造能够支撑和彰显特色的平台，其中最为核心的，就是要在实践探索的基础上编写紧扣基础教育改革发展需要同时又符合自身改革发展需要和突出“师范个性”的校本系列教材。

作为一所省属的师范院校，衡阳师范学院具有“百年师范”的光荣传统，始终

高举师范旗帜，积极参与祖国的教育事业，为祖国教育事业的改革与发展殚精竭虑，为地方教育事业输送了大批优秀人才。面对新的形势和新课程改革的要求，我们一方面加强理论研究，先后申报了湖南省教育科学“十一五”规划重点项目“基础教育新课程背景下高师院校教师教育改革和创新的理论研究与实践探索”、湖南省教育厅教研教改项目“地方高师院校教师教育改革与中学教师素质拓展对接研究”，努力探索高等师范教育尽快适应“新课改”对教师提出的新要求，打造出教师教育特色的道路；另一方面，积极探索和实践，深化教学改革，主动对接基础教育新课程改革与实施的理论和路径，推进教师教育纵深发展，突出教师教育特色，增强服务地方基础教育的功能。《新时期教师教育改革系列教材》的编写和出版，就是我们在多年的理论探索和实践的基础上取得的成果。

以理论探讨为先行、以实践探索为依托，是本套教材编写的特点，也是新时期地方高师院校面向基础教育改革和服务基础教育发展的一种努力和初步尝试。中国人民大学出版社一贯重视教育，关心教师教育改革与发展，对本套教材的出版给予了大力支持。对此，我们深表谢意！由于是初步尝试，其中肯定存在许多不足，我们期待全国同行的批评指正，更期待由此而建立起一个相互学习、沟通与交流的平台。

总主编

2008年12月

序

年轻时，读化学系三年级的暑假，在一家著名的化工厂实习，碰巧厂长是一位早些年毕业的校友，我请教他：“在专业工作中，碰到问题时，首先从哪门学过的课程中找办法？”他说：“物理化学。”看来，学好物理化学是学好化学的关键。因为它能使学生系统地掌握化学学科的基本原理和方法、化学体系行为的最一般规律和理论，初步具有分析问题、解决问题和提出问题的能力，使学生在实际工作中适应能力强、“后劲”足。

学好一门课程的条件之一，是有本合适的教材。教材不同于其他的科学著作，它的对象是初学者，要求撰写者具有好的根底和丰富的教学实践。傅鹰老师在 45 年前出版的《化学热力学导论》的序中写道：“……编书如造园，一池一阁在拙政园恰到好处，移至狮子林可能只堪刺目；一节一例在甲书上可引人入胜，移至乙书上可能味同嚼蜡……”本书的作者长期从事物理化学的教学和研究工作，常教常新、常研常深；为教好物理化学编写了讲义，并在多年的使用中进行了反复修改，已趋于成熟；在工作锤炼中，作者精编了物理化学的教学内容，使该书取材适当、概念清晰、逻辑性强、层次分明、表达规范、方便教学。该书不是物理化学知识的简单堆积，而是一次再创造，体现了对专业基础课的要求，深入浅出地阐明了本学科的基本理论、概念和方法，力求联系实际，反映当代科技水平。

作为教材，本书还有以下特点，在每章之后选编了富有启发性的思考题和习题。一般在教材中和课堂讲授时，总是从正面提出问题；而思考题和习题则可以使更活跃地从侧面来分析和讨论问题，这样更能加深对基础知识的融会贯通，启迪学生肯动脑、善于动脑，提高学生解决问题的能力，调动其学习的主动性。

相信本书在教育初学者认识物理化学、喜欢物理化学、运用物理化学各方面会起到有益的作用；会激发更多年轻人学习物理化学的兴趣和热情；在培养化学人才过程中会发挥作用。

屈松生

2009.3.9

F

FOREWORD 前言

根据目前普通高等院校物理化学教学计划,物质结构仍然单独设课,因此,该教材只包括化学热力学、化学动力学、电化学及界面现象与胶体化学四部分内容,适用于高等师范院校以及普通高等院校其他专业物理化学课程教材,也可供普通高等院校相关专业参考。

本书是在编者多年物理化学教学讲义的基础上编写的,力求把基本概念和基本公式叙述完整、确切,使整个理论体系脉络清晰。同时,根据 21 世纪普通高等院校的特点和人才培养目标的要求,注重理论与实际应用紧密结合。书中引入了编者长期从事物理化学教学的经验,汲取了各类物理化学教材的优点和特点,取材适当,文字叙述简明通俗,理论与实际联系紧密。公式推导注重在理清思路的前提下,进行数学细节处理。例题计算注重题型分类,求解过程力求总结出一类题型的解题方法和步骤,达到使学生能举一反三的效果。书后编入了一定数量的典型习题,以便学生自学。

本书是物理化学重点课程建设项目的成果,得到了衡阳师范学院领导、教务处领导和化学与材料科学系师生的大力支持、关心和帮助。武汉大学博士生导师屈松生教授对该教材的编写给予了全程指导,多次审阅书稿,提出了许多宝贵意见,为出版这本教材起到了把关作用,并主持审稿。参加本书审稿工作的还有:衡阳师范学院张复兴教授、王剑秋教授和湘南学院邓斌博士。在此,对本书引用参考书目和有关资料的作者和所有关心、指导及提出宝贵建议的老师和学生表示衷心感谢。

全书共分十四章,均由长期在教学第一线的教授、博士撰写。其中,李强国教授编写第三章,李俊华编写第十三、十四章,屈景年教授编写绪论、第一、二、四、五、六、七、八、十、十一、十二章,莫运春副教授编写第九章,参加编写工作的还有曾荣英、聂雪老师,全书由屈景年教授统稿、定稿。

由于编者的学识水平有限,加之时间比较仓促,错误和不当之处在所难免,恳请同行和读者批评指正。

编者

2009 年 5 月

C

CONTENTS 目录

绪 论	1
0.1 物理化学的内容和意义	1
0.2 物理化学的形成和发展	3
0.3 物理化学的研究方法	5
0.4 怎样学好物理化学	7
第一章 热力学第一定律	8
1.1 热力学基本概念	9
1.2 热力学第一定律及应用	14
1.3 准静态与可逆过程	17
1.4 焓与热容	23
1.5 热力学第一定律对理想气体的应用	27
1.6 实际气体	34
1.7 热化学	40
1.8 几种热效应	47
1.9 反应热与温度的关系——基尔霍夫方程	52
思考题	55
习 题	57
第二章 热力学第二定律	61
2.1 自发过程的共同特征	62
2.2 热力学第二定律	63
2.3 卡诺循环和卡诺定理	64

2.4 熵的概念	67
2.5 克劳修斯不等式和熵判据	69
2.6 熵变的计算	73
2.7 热力学第二定律的本质——熵的统计意义	84
2.8 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	86
2.9 变化方向和平衡条件	90
2.10 几个热力学函数之间的关系式	91
2.11 ΔG 和 ΔF 的计算	101
2.12 热力学第三定律	114
思考题	117
习 题	119
第三章 统计热力学初步	123
3.1 概论	123
3.2 统计力学基础知识	124
3.3 玻尔兹曼统计	130
3.4 配分函数	141
3.5 配分函数的计算及对热力学函数的贡献	143
3.6 非定位体系配分函数与热力学函数的关系	153
3.7 定位体系配分函数与热力学函数的关系	154
3.8 零点能选择所产生的影响*	154
3.9 理想气体热力学函数的计算	156
3.10 热力学定律的统计力学解释	161
思考题	168
习 题	168
第四章 多组分体系热力学	170
4.1 溶液组成的表示方法	170
4.2 稀溶液中的经验定律	172
4.3 多组分体系的偏摩尔量	176
4.4 多组分体系热力学关系与化学势	181

4.5	混合气体中各组分的化学势	189
4.6	理想液态混合物体系	196
4.7	理想稀溶液中各组分的化学势	199
4.8	稀溶液的依数性	202
4.9	杜亥姆-马居尔公式	208
4.10	非理想溶液	211
4.11	分配定律	219
	思考题	220
	习 题	221
第五章	相平衡	225
5.1	多相平衡一般条件	225
5.2	相律	226
5.3	单组分体系相平衡	231
5.4	二组分双液体系相图及应用	239
5.5	部分互溶双液系	249
5.6	简单低共熔混合物的固-液体系	251
5.7	有固溶体生成的固-液体系	260
5.8	三组分体系	263
	思考题	269
	习 题	271
第六章	化学平衡	277
6.1	化学平衡条件和反应亲和势	278
6.2	化学反应的平衡常数和等温方程式	281
6.3	平衡常数的表示	284
6.4	复相化学平衡	287
6.5	平衡常数的测定和平衡转化率的计算	289
6.6	标准摩尔生成吉布斯自由能	290
6.7	温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响	295
6.8	同时平衡	301

6.9 近似计算	303
6.10 生物能学简介	305
思考题	309
习 题	310
第七章 电解质溶液	315
7.1 离子的迁移和迁移数	316
7.2 电解质溶液的电导	327
7.3 离子独立运动定律及无限稀释摩尔电导率的计算	333
7.4 电导测定的一些应用	336
7.5 强电解质溶液理论简介	341
思考题	348
习 题	349
第八章 可逆电池的电动势及其应用	353
8.1 可逆电池	354
8.2 可逆电极的种类	355
8.3 电动势的测定	358
8.4 可逆电池的表示	360
8.5 可逆电池的热力学	363
8.6 电动势产生的机理	371
8.7 电极电势和电池电动势	376
8.8 浓差电池电势	381
8.9 电池电动势的应用	383
8.10 电势—pH 图及应用	389
8.11 生物电化学简介	394
思考题	398
习 题	399
第九章 电解与极化作用	405
9.1 分解电压	405

9.2 极化作用	407
9.3 电解时电极上的反应	415
9.4 金属的电化学腐蚀和防腐	419
9.5 化学电源	422
9.6 生物质能简介	425
思考题	426
习 题	427
第十章 化学动力学基础	430
10.1 反应速率的表示与测定	431
10.2 反应速率方程与反应级数	434
10.3 具有简单级数的反应	437
10.4 反应级数的测定	452
10.5 几种典型的复杂反应	457
10.6 温度对反应速率的影响	468
10.7 活化能与反应速率	471
10.8 链反应	475
10.9 反应机理的确定	482
思考题	484
习 题	485
第十一章 基元反应速率理论	494
11.1 碰撞理论	494
11.2 过渡态理论	501
11.3 单分子反应理论	511
思考题	514
习 题	515
第十二章 几类不同特点反应动力学	519
12.1 溶液中的反应	519
12.2 光化学反应	525
12.3 催化反应动力学	531
思考题	541
习 题	541

第十三章 界面现象	545
13.1 表面吉布斯自由能和表面张力	547
13.2 弯曲液面的界面现象	551
13.3 液体界面的性质	556
13.4 固—液界面现象	559
13.5 表面活性剂	562
13.6 固—气吸附	567
13.7 气—固催化反应动力学	575
思考题	578
习 题	579
第十四章 胶体分散系统及粗分散系统	582
14.1 分散系统的分类	582
14.2 溶胶的制备及纯化	583
14.3 溶胶的光学性质	586
14.4 溶胶动力性质	588
14.5 溶胶的电学性质	592
14.6 溶胶的稳定性和沉聚	595
14.7 大分子溶液	598
14.8 凝胶	602
14.9 乳状液	604
14.10 泡沫	606
思考题	607
习 题	608
附 录	611
参考文献	646

绪 论

0.1 物理化学的内容和意义

0.1.1 物理化学的内容

物理化学在化学学科中的地位十分重要，它具有承前启后的作用，对前期学习的专业知识进行理论解释，为后续课程的学习打好基础。物理化学是以物理原理和实验技术为基础，以数学知识为工具，研究化学体系的性质和反应，发现和建立化学系统行为规律的学科。物理化学作为化学学科的一个分支，它的内容可大致概括为以下几个方面：

(1) 物理变化或化学变化过程的方向和限度的判定。在指定条件下，探讨一个化学反应变化的方向，是一个十分重要的问题。众所周知，大自然赐予人类的物质，无论从数量还是从品质上都不能满足现代人的需要，所以需要利用现有的物质合成种类更多、性能更好的材料，以满足人们生活、生产的需要。那么，设计的反应线路能否按我们预期的方向进行呢？最简便的方法就是计算反应线路的吉布斯自由能，判定过程的方向。如果反应能按设计的线路进行，那么，它将达到什么限度？外界条件，如温度、压力、浓度等对反应的方向和平衡位置有什么影响？如何控制外界条件得到更多的产品，以降低生产成本？这些问题都是化学系统的宏观平衡性质，属于物理化学中化学热力学的范畴。

(2) 化学反应的速率和机理。我们知道化学反应千差万别，速率有快有慢，快的反应可以瞬间完成，慢的反应几十年甚至上千年变化都不大。化学反应速率为什么会有这样大的差别？在一定条件下，化学反应的速度究竟有多大，反应是经过什么样的机理进行的？这都是我们十分关心的问题。除此之外，外界条件，如温度、压力、浓度和催化剂对反应速率有什么影响？怎样才能有效地控制化学反应速率，抑制副反应的发生，使之按照我们所需要的方向以适当速度进行。这些问题是化学系统的动态性质，属于物理化学中化学动力学的范畴。

(3) 物质结构和性能的关系。物质的性质从本质上说是由物质内部的结构所决定的，深入了解物质内部的结构，不仅可以理解化学变化的内因，而且可以预见在

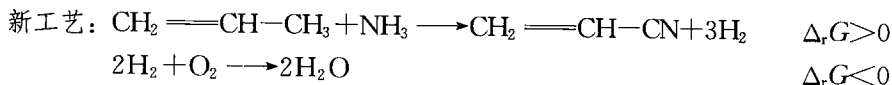
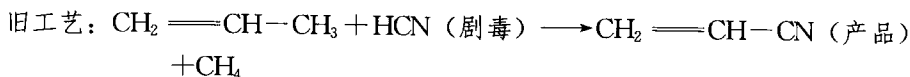
适当的外因作用下,物质的结构将发生怎样的变化,这为合成有特殊用途的新材料提供了研究的方向和线索,这些问题是化学系统的微观结构性质,为物理化学中的结构化学的范畴。

0.1.2 学习物理化学的意义

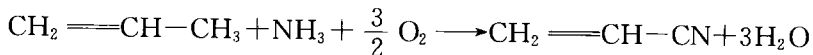
关于学习物理化学的意义,现举几个例子来说明。例如,一个新的合成反应是否有研究意义,首先要计算反应的吉布斯自由能变化值,判断反应能否按预想的方向进行,只有热力学确定反应能按设计的线路进行后,这个合成反应才有进一步研究的意义。又如,若一个化学反应需要在恒温条件进行,如果反应放热则需要安装冷却装置,冷却装置的型号要由反应放出多少热来决定。此时化学反应过程的能量转换数据,就是配置冷却装置的重要依据。

进入 20 世纪以来,物理化学对工业生产和科学研究起到了重要的指导作用。在工业生产和化学学科研究中,物理化学的基本原理得到了广泛的应用,发挥了它的指导作用,特别是在新兴的石油炼制和石油化学工业中,更是充分地利用了化学热力学、化学动力学、催化和表面化学研究的成果。体现物理化学原理对生产实践的指导作用,可以用几个例子来说明:

(1) 人造羊毛原料丙烯腈合成工艺的改进。



通过反应的耦合则有:



总反应 $\Delta_r G < 0$, 热力学研究结果为新工艺的实现提供了基础。由此促使人们寻找催化剂, 将这个过程的趋势变成现实。20 世纪 60 年代, 通过科学家的不断努力, 终于找到了合适的催化剂, 实现了这一新工艺的工业化。

(2) $\text{C (石墨)} \longrightarrow \text{C (金刚石)}$ 反应条件探索。金刚石是目前自然界中已知硬度最大的物质, 在力学、热学、光学、电学和化学等方面拥有许多优异的性能。但自然界中天然金刚石却非常少, 所以科学家期望实现石墨到金刚石的转变。在 298.2K 及标准压力下, 上述转化过程的 $\Delta_r G_m > 0$, 表明常温常压下石墨不能转变为金刚石。后来, 根据压力对过程吉布斯自由能的影响关系式 $\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$, 经热力学计算, 得出, 当压力 $p > 1.51 \times 10^9 \text{ Pa}$ 时, 能顺利实现两者之间的转化过程。后来发现, 高压条件并非是唯一的方法, 只要能使过程吉布斯自由能小于零的方法

都可以达到两者的转变。例如, 1970 年前后, 苏联 Oeryaguin 和 Fedoseev 等成功地实现了低压条件下从石墨到金刚石的转变, 并在 1976 年公开发表了在非金刚石衬底上气相生长金刚石的美丽晶体照片。人们才改变了低压下不能合成金刚石的傳統观点。实现这种转变的原理, 可能是通过改变石墨的比表面积, 使之成为巨表面系统, 达到降低吉布斯自由能的作用。

总的说来, 物理化学的任务是把化学领域中各个现象联系起来, 对其中的一般规律予以更深刻、更本质的探讨, 并通过揭示的客观规律来指导化工生产和科学研究。

0.2 物理化学的形成和发展

0.2.1 物理化学的形成

一般认为, 物理化学作为一门学科的形成是从 1887 年德国化学家奥斯特瓦尔德 (Ostwald) 和荷兰化学家范特霍夫 (Van't Hoff) 创办的《物理化学杂志》开始的。如果是这样, 那么物理化学的形成和发展大致可分为三个阶段:

第一阶段是物理化学的萌芽和形成期。“物理化学”这一术语是 18 世纪中叶俄国科学家罗蒙诺索夫 (Mikhail Vasilievich Lomonosov) 最先使用的。直到 1887 年《物理化学杂志》创刊后, 物理化学这个名称就逐渐被采用。

19 世纪中叶, 随着生产力的发展, 化学学科积累了不少事实急需归纳、总结和提高, 这要求它由经验科学上升为具有理论体系的科学。蒸汽机的广泛使用, 促使人们对热和功的转换问题进行了深入的研究, 建立了经典热力学第一定律和第二定律, 并开始把物理学的规律用于化学。例如, 1840 年盖斯 (G. H. Hess) 的热化学定律、1869 年的门捷列夫 (Dmitri Ivanovich Mendeleev) 元素周期律以及 19 世纪前期建立的道尔顿 (John Dalton) 原子论和阿佛加德罗 (Ameldeo Avogardo) 分子论等理论为物理化学的形成和发展奠定了基础。

此后, 在这些研究的基础上, 1876 年, 吉布斯 (Josiah Willard Gibbs) 提出了用于多相平衡体系研究的相律关系, 奠定了多组分体系的热力学理论基础。1884 年, 范特霍夫创立了稀溶液理论, 并在研究化学平衡方面作出了贡献。1886 年, 阿伦尼乌斯 (Svante August Arrhenius) 提出了电离学说, 揭示了电解质水溶液的本质。1906 年, 能斯特 (W. H. Nernst) 发现了热定理, 进而建立了热力学第三定律。所有这些理论都促使物理化学学科不断地发展和完善。物理化学初级阶段一直延续到 20 世纪初。

第二阶段是物理化学科学体系发展阶段, 这一阶段划分的标志是量子化学的出现。1926 年, 量子力学研究的兴起, 不但在物理学中掀起了高潮, 对物理化学研究也给予很大的冲击。尤其是在 1927 年, 海特勒 (Walter Heinrich Heitler) 和伦敦 (F. London) 对氢分子问题的量子力学处理, 为 1916 年路易斯 (Gilbert New-