



普通高等教育“十二五”规划教材

# 物理化学 (第二版)

高丕英 李江波 徐文媛 熊振海 编著



科学出版社

013065018

064-43  
18-2

普通高等教育“十二五”规划教材

# 物理化学

(第二版)

高丕英 李江波

徐文媛 熊振海

编著



科学出版社

北京

064-k3  
18-2



北航

C1673017

810230310

## 内 容 简 介

本书内容包括热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、多组分体系的热力学与相平衡、化学平衡、化学动力学基础、电化学、表面现象、胶体化学和统计热力学基础共9章。本书阐述了物理化学基本概念和基本理论,强化了物理化学基本原理的应用。对原理的叙述力求精辟,对公式的推导力求简明,对例题和习题的选编力求典型并注重启发性。每章末列出主要参考资料及课外阅读材料,以期反映学科新进展,满足不同层次的读者需要,扩大读者的知识面。每章末有思考题和习题,书末附有习题参考答案。

本书可作为综合性大学的生命科学、食品科学、环境、药学、农学、林学、医学和化学等相关专业本科生的物理化学教材,也可供工科和师范类大学等相关专业的本科生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学/高丕英等编著. —2版. —北京:科学出版社,2013  
普通高等教育“十二五”规划教材  
ISBN 978-7-03-037713-5

I. ①物… II. ①高… III. ①物理化学-高等学校-教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 120091 号

责任编辑:陈雅娴 / 责任校对:李 影

责任印制:阎 磊 / 封面设计:速底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市文林印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2007 年 9 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2013 年 8 月第 二 版 印张:23 1/2

2013 年 8 月第三次印刷 字数:602 000

定价:55.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 第二版前言

本书第一版 2007 年 9 月出版,是综合性高校生命科学、环境与资源科学、药学、农学、医学和化学等相关专业本科生教材和教学参考书。

第二版延续了第一版的特色,对各章内容选择方面,进一步理顺了体系,更新了内容,并在一定程度上反映了物理化学学科领域的新趋势、研究成果以及物理化学与生命学科、环境学科等的结合。精简了热力学基础理论,强化了热力学的应用,引入了非平衡态热力学和耗散结构的内容;将化学动力学安排到电化学之前,并介绍了快速反应研究技术、微观反应动力学、表面反应等学科新进展;电化学部分加强了生物电化学、环境电化学、生物传感器等内容的介绍;表面现象部分加入了两亲分子在溶液中的自组织现象等内容;加强了胶体化学知识与各学科的联系,使之与专业的结合更加紧密。针对不同高校、不同专业教学内容和要求上的差别,第二版增加了统计热力学基础供相关院校选用。

修订后,全书包括化学热力学、化学动力学、电化学、表面现象、胶体化学和统计热力学基础等内容,共 9 章。第 9 章可根据专业要求选用。

修订分工如下:高丕英(上海交通大学)修订了第 3 章和第 8 章,李江波(上海交通大学)修订了第 5 章~第 7 章,徐文媛(华东交通大学)修订了第 1 章、增编了第 9 章,熊振海(上海海洋大学)修订了第 2 章和第 4 章,全书由高丕英统稿。

本书初稿承蒙华东理工大学化学与分子工程学院吕瑞东教授审阅,提出了宝贵详尽的修改意见,对提高本书的质量起了关键性作用,编者在此表示深切的谢意。上海交通大学化学化工学院研究生王颖在本书第二版修订稿电子编辑等方面做了大量工作,编者在此对他们和所有支持本书编写工作的同志表示衷心的感谢。本书自第一版出版以来还受到不少老师和广大读者的关怀,在此一并致谢。

限于编者的水平,书中难免有不妥或疏漏之处,恳请读者不吝赐教。

编 者

2013 年 4 月于上海交通大学

## 第一版前言

本书以教育部 1993 年修订并正式执行的《课程教学基本要求》为依据,根据各学科的特点和发展趋势,以贯彻基础理论、基本知识和基本技能的应用为目的,力求体现能力培养的特点来组织本书的结构和内容。全书物理量的符号和单位采用“中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—93”。

本书根据各专业特点对章节内容进行了重新布局,进一步理顺了课程体系,更新了课程内容,并在一定程度上反映了物理化学学科领域的研究成果及物理化学与生命、环境等学科结合的新趋势;精简了热力学基础理论,强化了热力学的应用,引入了非平衡态热力学和耗散结构的内容;将化学动力学安排到电化学之前,并介绍了快速反应研究技术、微观反应动力学、表面反应等学科新进展;电化学部分加强了生物电化学、环境电化学、生物传感器等内容的介绍;表面现象部分加入了两亲分子在溶液中的自组织现象等内容;加强了胶体化学知识与各学科的联系,使之与专业结合更加紧密。

全书包括了化学热力学、化学动力学、电化学、表面现象和胶体化学等内容,共分为 8 章。高丕英编写第 1 章~第 4 章和第 8 章,李江波编写第 5 章~第 7 章。每章末编入了一些经典的或最新的课外阅读材料供读者选读。同时,每章的思考题供学生检验概念的掌握情况,习题可训练学生分析问题和解决问题的能力。

本书初稿承蒙华东理工大学化学与分子工程学院吕瑞东教授审阅。吕教授提出了许多宝贵、详尽的修改意见,对提高本书的质量起了关键性的作用,编者在此表示深切的谢意。上海交通大学化学化工学院研究生刘建叶、周桢、倪勇、杜国栋、龚蔚等在本书书稿文字输入和插图绘制等方面做了大量工作,本书还得到上海交通大学教材建设立项资助。编者在此对所有支持本书编写工作的领导和同志表示衷心的感谢。

限于编者的水平,书中难免有不妥或疏漏之处,恳请读者不吝赐教。

编者

2007 年 8 月于上海交通大学

# 目 录

第二版前言

第一版前言

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 绪论                                   | 1  |
| 第 1 章 热力学第一定律及其应用                    | 3  |
| 1.1 热力学的理论基础与研究方法                    | 3  |
| 1.1.1 热力学的理论基础                       | 3  |
| 1.1.2 热力学的研究方法                       | 3  |
| 1.2 热力学基本概念                          | 4  |
| 1.2.1 体系与环境                          | 4  |
| 1.2.2 相                              | 4  |
| 1.2.3 体系的性质                          | 4  |
| 1.2.4 状态和热力学平衡态                      | 5  |
| 1.2.5 热力学标准态                         | 5  |
| 1.2.6 状态函数和状态方程                      | 6  |
| 1.2.7 过程和途径                          | 7  |
| 1.3 热力学第一定律                          | 7  |
| 1.3.1 热和功                            | 7  |
| 1.3.2 热力学能                           | 8  |
| 1.3.3 热力学第一定律                        | 9  |
| 1.4 热与过程                             | 9  |
| 1.4.1 恒容热                            | 9  |
| 1.4.2 恒压热                            | 9  |
| 1.4.3 相变焓                            | 10 |
| 1.4.4 盖·吕萨克-焦耳实验                     | 10 |
| 1.4.5 热容                             | 11 |
| 1.5 功与过程                             | 14 |
| 1.5.1 体积功                            | 14 |
| 1.5.2 准静态过程与可逆过程                     | 16 |
| 1.5.3 相变过程的功                         | 18 |
| 1.5.4 绝热过程与多方过程                      | 19 |
| 1.6 实际气体                             | 22 |
| 1.6.1 实际气体的节流过程                      | 22 |
| *1.6.2 实际气体的 $\Delta U$ 和 $\Delta H$ | 23 |
| 1.7 热化学                              | 24 |
| 1.7.1 反应进度                           | 24 |

|            |                                                                            |    |
|------------|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.7.2      | 标准摩尔反应焓                                                                    | 25 |
| 1.7.3      | 热化学方程式                                                                     | 26 |
| 1.7.4      | 赫斯定律                                                                       | 26 |
| 1.7.5      | 几种热效应                                                                      | 27 |
| 1.7.6      | 标准摩尔反应焓与温度的关系                                                              | 31 |
| 1.7.7      | 新陈代谢与热力学                                                                   | 33 |
|            | 参考资料及课外阅读材料                                                                | 33 |
|            | 思考题                                                                        | 34 |
|            | 习题                                                                         | 35 |
| <b>第2章</b> | <b>热力学第二定律</b>                                                             | 37 |
| 2.1        | 自然界宏观过程的共同特征                                                               | 37 |
| 2.2        | 热力学第二定律                                                                    | 38 |
| 2.2.1      | 热力学第二定律的表述                                                                 | 38 |
| 2.2.2      | 熵函数                                                                        | 38 |
| 2.2.3      | 过程方向的判断                                                                    | 39 |
| 2.2.4      | 熵增原理                                                                       | 40 |
| 2.3        | 熵变的计算                                                                      | 41 |
| 2.3.1      | 理想气体单纯 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 变化                                                  | 41 |
| 2.3.2      | 凝聚体系                                                                       | 44 |
| 2.3.3      | 相变过程                                                                       | 45 |
| 2.4        | 熵的本质                                                                       | 46 |
| 2.5        | 亥姆霍兹函数和吉布斯函数                                                               | 47 |
| 2.5.1      | 亥姆霍兹函数                                                                     | 47 |
| 2.5.2      | 吉布斯函数                                                                      | 47 |
| 2.5.3      | 热力学判据总结                                                                    | 48 |
| 2.6        | $\Delta G$ 计算示例                                                            | 49 |
| 2.6.1      | 恒温物理变化                                                                     | 49 |
| 2.6.2      | 化学变化                                                                       | 51 |
| 2.7        | 热力学函数间的一些重要关系                                                              | 51 |
| 2.7.1      | 封闭体系的热力学基本公式                                                               | 51 |
| 2.7.2      | 麦克斯韦关系式                                                                    | 53 |
| 2.8        | 热力学第三定律和物质的标准熵                                                             | 54 |
| 2.8.1      | 热力学第三定律                                                                    | 54 |
| 2.8.2      | 规定熵与标准熵                                                                    | 55 |
| 2.8.3      | 化学反应的熵变                                                                    | 56 |
| 2.8.4      | 由 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ 求 $\Delta_r G_m^\ominus$ | 57 |
| 2.9        | 不可逆过程热力学简介                                                                 | 58 |
| 2.9.1      | 熵产生和熵流                                                                     | 58 |
| 2.9.2      | 耗散结构及其形成条件                                                                 | 59 |
|            | 参考资料及课外阅读材料                                                                | 60 |

|     |                                |    |
|-----|--------------------------------|----|
| 18  | 思考题 .....                      | 61 |
| 18  | 习题 .....                       | 62 |
|     | <b>第3章 多组分体系的热力学与相平衡</b> ..... | 64 |
| 88  | I. 多组分体系的热力学 .....             | 64 |
| 38  | 3.1 多组分体系及其组成表示法 .....         | 64 |
| 38  | 3.1.1 多组分体系的分类 .....           | 64 |
| 78  | 3.1.2 多组分体系组成表示法 .....         | 64 |
| 88  | 3.2 偏摩尔量 .....                 | 66 |
| 88  | 3.2.1 偏摩尔量 .....               | 66 |
| 88  | 3.2.2 偏摩尔量的集合公式 .....          | 67 |
| 18  | 3.2.3 吉布斯-杜亥姆方程 .....          | 68 |
| 88  | 3.3 化学势 .....                  | 69 |
| 88  | 3.3.1 化学势 .....                | 69 |
| 78  | 3.3.2 化学势在相变化中的应用 .....        | 70 |
| 88  | 3.3.3 化学势在化学平衡中的应用 .....       | 71 |
| 88  | 3.4 气体的化学势 .....               | 71 |
| 801 | 3.4.1 纯理想气体的化学势 .....          | 71 |
| 801 | 3.4.2 理想气体混合物中组分 B 的化学势 .....  | 72 |
| 101 | 3.4.3 真实气体的化学势 .....           | 72 |
| 801 | 3.4.4 真实气体混合物中组分 B 的化学势 .....  | 72 |
| 801 | 3.5 稀溶液中的两个经验定律 .....          | 72 |
| 801 | 3.5.1 拉乌尔定律 .....              | 72 |
| 801 | 3.5.2 亨利定律 .....               | 73 |
| 801 | 3.6 理想液态混合物 .....              | 75 |
| 011 | 3.6.1 理想液态混合物 .....            | 75 |
| 011 | 3.6.2 理想液态混合物中各组分的化学势 .....    | 75 |
| 811 | 3.6.3 理想液态混合物的混合性质 .....       | 75 |
| 811 | 3.6.4 理想液态混合物的气液平衡 .....       | 76 |
| 711 | 3.7 理想稀溶液 .....                | 77 |
| 711 | 3.7.1 理想稀溶液 .....              | 77 |
| 811 | 3.7.2 理想稀溶液中各组分的化学势 .....      | 77 |
| 011 | 3.8 非理想体系 .....                | 79 |
| 081 | 3.8.1 非理想液态混合物 .....           | 79 |
| 881 | 3.8.2 非理想稀溶液中的溶剂 .....         | 79 |
| 881 | 3.8.3 非理想稀溶液中的溶质 .....         | 79 |
| 181 | 3.9 稀溶液的依数性 .....              | 80 |
| 181 | 3.9.1 蒸气压下降 .....              | 80 |
| 881 | 3.9.2 凝固点降低 .....              | 80 |
| 881 | 3.9.3 沸点上升 .....               | 82 |
| 881 | 3.9.4 渗透压 .....                | 82 |

|        |                                                      |     |
|--------|------------------------------------------------------|-----|
| 3.10   | 分配定律——溶质在两互不相溶液相中的分配                                 | 84  |
| 3.10.1 | 分配定律                                                 | 84  |
| 3.10.2 | 分配定律的应用——萃取                                          | 84  |
| II     | 相平衡                                                  | 86  |
| 3.11   | 相律                                                   | 86  |
| 3.11.1 | 基本概念                                                 | 86  |
| 3.11.2 | 相律                                                   | 87  |
| 3.12   | 单组分体系的相图                                             | 88  |
| 3.12.1 | 单组分体系的两相平衡                                           | 88  |
| 3.12.2 | 单组分体系的相图                                             | 89  |
| 3.12.3 | 超临界流体                                                | 91  |
| 3.13   | 二组分体系的相图                                             | 92  |
| 3.13.1 | 液相完全互溶的二组分气液平衡体系                                     | 93  |
| 3.13.2 | 液相部分互溶的二组分液液平衡体系                                     | 97  |
| 3.13.3 | 液相完全不互溶的二组分液液平衡体系                                    | 99  |
| 3.13.4 | 固相完全不互溶的二组分液固平衡体系                                    | 99  |
|        | 参考资料及课外阅读材料                                          | 102 |
|        | 思考题                                                  | 103 |
|        | 习题                                                   | 104 |
| 第4章    | 化学平衡                                                 | 106 |
| 4.1    | 化学反应的方向和限度                                           | 106 |
| 4.1.1  | 化学反应中体系的吉布斯函数与反应方向                                   | 106 |
| 4.1.2  | 化学反应的限度——化学平衡                                        | 108 |
| 4.1.3  | 化学反应的等温方程                                            | 109 |
| 4.2    | 化学反应标准平衡常数表示法                                        | 110 |
| 4.2.1  | 气相反应                                                 | 110 |
| 4.2.2  | 混合物和溶液中的反应                                           | 112 |
| 4.2.3  | 复相反应                                                 | 115 |
| 4.3    | 标准平衡常数的计算                                            | 117 |
| 4.3.1  | 由实验数据计算                                              | 117 |
| 4.3.2  | 由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 | 118 |
| 4.3.3  | 由标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算               | 119 |
| 4.3.4  | 生化反应体系的标准平衡常数                                        | 120 |
| 4.4    | 影响化学平衡的主要因素                                          | 122 |
| 4.4.1  | 温度的影响                                                | 122 |
| 4.4.2  | 压力的影响                                                | 124 |
| 4.4.3  | 惰性组分的影响                                              | 124 |
| 4.5    | 反应的偶合                                                | 125 |
|        | 参考资料及课外阅读材料                                          | 126 |
|        | 思考题                                                  | 126 |

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 习题                               | 127 |
| 第 5 章 化学动力学基础                    | 129 |
| 5.1 化学反应的反应速率和速率方程               | 129 |
| 5.1.1 化学反应速率                     | 130 |
| 5.1.2 基元反应                       | 132 |
| 5.1.3 基元反应的速率方程——质量作用定律          | 132 |
| 5.1.4 化学反应速率方程的一般形式              | 134 |
| 5.1.5 以混合气体组分分压表示的气相化学反应的速率方程    | 135 |
| 5.2 速率方程的积分形式和反应级数的确定            | 135 |
| 5.2.1 一级反应                       | 136 |
| 5.2.2 二级反应                       | 138 |
| 5.2.3 零级反应和 $n$ 级反应              | 139 |
| 5.2.4 反应级数的确定                    | 140 |
| 5.3 温度对反应速率的影响                   | 143 |
| 5.3.1 范特霍夫规则                     | 144 |
| 5.3.2 阿伦尼乌斯方程                    | 144 |
| 5.3.3 阿伦尼乌斯活化能                   | 145 |
| 5.3.4 阿伦尼乌斯实验活化能在复合反应中的表现——表观活化能 | 146 |
| 5.3.5 活化能的计算                     | 147 |
| 5.4 典型的复合反应                      | 148 |
| 5.4.1 对行反应                       | 148 |
| 5.4.2 平行反应                       | 150 |
| 5.4.3 连串反应                       | 153 |
| 5.4.4 链反应                        | 154 |
| 5.5 复合反应速率的近似处理和反应机理的确定          | 156 |
| 5.5.1 复合反应速率的近似处理                | 157 |
| 5.5.2 微观可逆性原理和精细平衡原理             | 158 |
| 5.5.3 反应机理的确定                    | 159 |
| 5.6 化学反应速率理论简介                   | 161 |
| 5.6.1 简单碰撞理论                     | 161 |
| 5.6.2 过渡态理论                      | 164 |
| 5.6.3 单分子反应理论                    | 168 |
| 5.7 光化学反应动力学                     | 169 |
| 5.7.1 光化学反应的初级过程、次级过程和猝灭         | 169 |
| 5.7.2 光化学基本定律                    | 170 |
| 5.7.3 光化学反应的特点                   | 171 |
| 5.7.4 光化学反应动力学与光化学平衡             | 172 |
| 5.8 催化剂对反应速率的影响                  | 174 |
| 5.8.1 催化反应中的基本概念                 | 174 |
| 5.8.2 催化作用的基本特征                  | 174 |

|            |                  |     |
|------------|------------------|-----|
| 5.8.3      | 催化反应的一般机理        | 175 |
| 5.8.4      | 均相催化反应           | 176 |
| 5.8.5      | 多相催化反应           | 177 |
| 5.8.6      | 酶催化反应            | 177 |
| 5.8.7      | 自催化反应和化学振荡       | 180 |
| 5.9        | 溶液中化学反应动力学       | 181 |
| 5.10       | 快速反应研究技术和微观反应动力学 | 182 |
| 5.10.1     | 快速反应研究技术         | 182 |
| 5.10.2     | 微观反应动力学          | 184 |
|            | 参考资料及课外阅读材料      | 186 |
|            | 思考题              | 187 |
|            | 习题               | 189 |
| <b>第6章</b> | <b>电化学</b>       | 194 |
| 6.1        | 电解质溶液的导电性质       | 194 |
| 6.1.1      | 电解质溶液的导电机理和法拉第定律 | 194 |
| 6.1.2      | 离子的电迁移和迁移数       | 196 |
| 6.1.3      | 电解质溶液的电导及其应用     | 198 |
| 6.2        | 电解质溶液的热力学性质      | 205 |
| 6.2.1      | 电解质溶液活度          | 205 |
| 6.2.2      | 电解质溶液的离子强度       | 206 |
| 6.2.3      | 强电解质溶液理论简介       | 208 |
| 6.3        | 电化学体系            | 210 |
| 6.3.1      | 电化学体系及其相间电势差     | 210 |
| 6.3.2      | 电池的书写方法及电池反应     | 212 |
| 6.3.3      | 电池的电动势           | 214 |
| 6.4        | 可逆电池与可逆电极        | 214 |
| 6.4.1      | 可逆电池与不可逆电池       | 215 |
| 6.4.2      | 可逆电极类型           | 216 |
| 6.4.3      | 电池电动势的测定         | 217 |
| 6.5        | 电化学体系的热力学        | 218 |
| 6.5.1      | 电池反应的能斯特方程       | 218 |
| 6.5.2      | 电极反应的能斯特方程       | 219 |
| 6.5.3      | 电动势的计算           | 220 |
| 6.5.4      | 电动势测定的应用         | 223 |
| 6.6        | 不可逆电极过程          | 228 |
| 6.6.1      | 分解电压             | 228 |
| 6.6.2      | 极化作用和超电势         | 230 |
| 6.6.3      | 电极反应的竞争          | 232 |
| 6.7        | 生物电化学            | 233 |
| 6.7.1      | 生物电现象            | 233 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 6.7.2 膜电势                 | 234 |
| 6.7.3 生物传感器               | 235 |
| 6.8 环境电化学                 | 236 |
| 6.8.1 电化学处理污染物            | 236 |
| 6.8.2 电化学技术在环境监测中的应用      | 238 |
| 6.8.3 电化学技术在环境保护中的应用      | 238 |
| 参考资料与课外阅读资料               | 240 |
| 思考题                       | 240 |
| 习题                        | 242 |
| 第7章 表面现象                  | 244 |
| 7.1 表面张力和表面吉布斯函数          | 244 |
| 7.1.1 表面功、表面吉布斯函数         | 244 |
| 7.1.2 表面张力                | 245 |
| 7.1.3 表面的热力学性质            | 246 |
| 7.1.4 影响表面张力的因素           | 247 |
| 7.2 弯曲液面的性质               | 249 |
| 7.2.1 弯曲液面的附加压力           | 249 |
| 7.2.2 表面张力的测定方法           | 251 |
| 7.2.3 开尔文方程               | 252 |
| 7.2.4 亚稳状态和新相的形成          | 255 |
| 7.3 溶液表面吸附                | 257 |
| 7.3.1 溶液的表面张力与浓度关系        | 257 |
| 7.3.2 单位界面过剩量             | 257 |
| 7.3.3 吉布斯等温吸附方程           | 259 |
| 7.3.4 表面活性物质分子在两相界面上的定向排列 | 261 |
| 7.4 铺展与润湿                 | 262 |
| 7.4.1 液-液界面的铺展            | 262 |
| 7.4.2 固体表面的润湿             | 263 |
| 7.4.3 接触角                 | 265 |
| 7.5 表面活性剂                 | 266 |
| 7.5.1 表面活性剂溶液的物理化学特性      | 267 |
| 7.5.2 表面活性剂的一些重要作用        | 271 |
| 7.6 乳状液和微乳液               | 273 |
| 7.6.1 乳状液                 | 273 |
| 7.6.2 微乳液                 | 277 |
| 7.7 两亲分子的有序组合体            | 279 |
| 7.7.1 不溶性表面膜              | 279 |
| 7.7.2 囊泡与脂质体              | 283 |
| 7.7.3 液晶                  | 284 |
| 7.8 固体表面的吸附               | 285 |

|            |                   |     |
|------------|-------------------|-----|
| 7.8.1      | 物理吸附和化学吸附         | 285 |
| 7.8.2      | 吸附曲线与吸附热力学        | 286 |
| 7.8.3      | 气-固吸附等温式          | 288 |
| 7.8.4      | 固体自溶液中的吸附         | 292 |
|            | 参考资料及课文阅读资料       | 293 |
|            | 思考题               | 293 |
|            | 习题                | 295 |
| <b>第8章</b> | <b>胶体化学</b>       | 297 |
| 8.1        | 分散体系的分类和胶体的特征     | 297 |
| 8.1.1      | 分散体系的分类           | 297 |
| 8.1.2      | 胶体的基本特性           | 298 |
| 8.1.3      | 胶粒的几何结构           | 299 |
| 8.2        | 胶体的制备与净化          | 299 |
| 8.2.1      | 胶体制备的一般条件         | 299 |
| 8.2.2      | 胶体的制备             | 300 |
| 8.2.3      | 胶体净化              | 302 |
| 8.3        | 胶体的动力性质           | 304 |
| 8.3.1      | 布朗运动              | 304 |
| 8.3.2      | 扩散和渗透             | 305 |
| 8.3.3      | 沉降和沉降平衡           | 307 |
| 8.4        | 胶体的光学性质           | 311 |
| 8.4.1      | 丁铎尔效应             | 311 |
| 8.4.2      | 瑞利散射定律            | 312 |
| 8.4.3      | 超显微镜在胶体体系中的应用     | 313 |
| 8.5        | 胶体的电学性质           | 314 |
| 8.5.1      | 胶粒表面电荷的由来         | 314 |
| 8.5.2      | 胶团的结构             | 315 |
| 8.5.3      | 电动现象              | 316 |
| 8.5.4      | 双电层理论和 $\zeta$ 电势 | 318 |
| 8.6        | 胶体的稳定和聚沉          | 321 |
| 8.6.1      | 胶体的稳定与DLVO理论      | 322 |
| 8.6.2      | 影响胶体聚沉的因素         | 323 |
| 8.7        | 胶体的流变性            | 326 |
| 8.7.1      | 胶体的黏度与流变曲线        | 326 |
| 8.7.2      | 黏度的测定             | 327 |
| 8.7.3      | 稀溶胶的黏度            | 328 |
| 8.8        | 大分子溶液             | 328 |
| 8.8.1      | 大分子物质的平均摩尔质量      | 329 |
| 8.8.2      | 黏度法测定大分子的平均摩尔质量   | 330 |
| 8.8.3      | 大分子溶液的渗透压         | 331 |

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| 8.8.4 唐南平衡 .....                | 332        |
| 8.9 凝胶 .....                    | 333        |
| 参考资料及课外阅读材料 .....               | 334        |
| 思考题 .....                       | 334        |
| 习题 .....                        | 335        |
| <b>* 第9章 统计热力学基础 .....</b>      | <b>337</b> |
| 9.1 统计热力学基础 .....               | 337        |
| 9.1.1 统计热力学的研究对象和方法 .....       | 337        |
| 9.1.2 统计热力学的发展简史 .....          | 337        |
| 9.1.3 统计体系的分类 .....             | 338        |
| 9.2 玻耳兹曼统计 .....                | 338        |
| 9.2.1 统计热力学的基本假定 .....          | 338        |
| 9.2.2 最概然分布 .....               | 339        |
| 9.2.3 配分函数 .....                | 340        |
| 9.2.4 热力学函数与配分函数 .....          | 340        |
| 9.3 配分函数的分离与计算 .....            | 342        |
| 9.3.1 配分函数的分离 .....             | 342        |
| 9.3.2 配分函数的计算 .....             | 343        |
| 参考资料及课外阅读材料 .....               | 348        |
| 思考题 .....                       | 348        |
| 习题 .....                        | 349        |
| 部分习题参考答案 .....                  | 351        |
| 主要参考书目 .....                    | 356        |
| 附录 .....                        | 357        |
| 附录1 部分常用元素的相对原子质量 .....         | 357        |
| 附录2 常用的重要物理常量 .....             | 357        |
| 附录3 一些物质的标准热力学数据 .....          | 358        |
| 附录4 一些物质的标准摩尔燃烧焓 .....          | 361        |
| 附录5 一些离子在无限稀释水溶液中的标准摩尔生成焓 ..... | 362        |

## 绪 论

### 1. 物理化学的发展

由于蒸汽机的广泛使用,人们深入研究热功转化问题,并且开始将物理学的规律应用于化学,以解决化学反应的平衡问题和速率问题。1887年奥斯特瓦尔德(Ostwald)和范特霍夫(van't Hoff)创办了《物理化学杂志》,标志着物理化学学科的诞生。20世纪以来,在生产实际和化学的科学研究工作中,物理化学的基本原理得到了广泛应用,发挥了它的理论指导作用。尤其是计算机和测试技术的应用,对物理化学的发展产生了极大的影响,使物理化学的研究从宏观向微观、从静态向动态、从定性向定量、从平衡态向非平衡态发展。物理化学通过实践提高到理论,形成一门独立的学科,又以理论指导生产实践,从而进一步发展和完善了理论。

### 2. 物理化学的研究对象和基本内容

物理化学运用数学、物理学等基础学科的基本理论和实验方法,从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手来探求化学反应的基本规律。化学热力学和统计热力学、化学动力学、量子力学、结构化学等内容构成了物理化学理论体系的主体。将物理化学的理论体系应用于特殊的研究对象,探讨其变化规律则形成了热化学、电化学、光化学、催化和胶体化学等物理化学的分支。

化学热力学研究在指定条件下体系的变化方向、变化限度、反应条件(温度、压力和浓度等)如何改变变化的方向和限度,对于一个已经发生的变化,研究其伴随的能量变化关系等。因此,化学热力学是研究体系变化过程伴随的能量效应、变化的方向和限度,它解决的是体系变化过程的可能性问题。

化学动力学则研究在指定条件下化学反应的速率和反应条件(温度、压力、浓度、催化剂、光和电等)对反应速率的影响规律,研究化学反应机理(历程),研究如何有效地控制化学反应使之按所指定的方向以适当的速率进行等。因此,化学动力学是研究完成化学反应所需要的时间和具体步骤,它解决的是化学反应的现实性问题。

统计热力学是利用粒子的微观量获得大量粒子行为的统计平均值,从而推求体系的宏观性质。

研究物质的组成、结构和性能之间的内在联系构成了物理化学中的结构化学部分。研究个别电子和原子核组成的微观体系的运动状态则构成了量子力学。由于篇幅有限,本书不讨论这几部分内容。

### 3. 物理化学的研究方法和学习方法

物理化学的研究方法有由特殊到一般的归纳法及由一般到特殊的演绎法;对复杂问题建立抽象的理想化模型,再通过实践检验模型的方法……此外,物理化学还具有本学科特有的理论研究方法:经典热力学方法、量子力学方法和统计热力学方法,三者各有特点和局限性(表1),在解决问题时可相互补充。

表 1 三种热力学方法的对比

|         | 研究对象 | 基本方法   | 优 点                                   | 不 足                             |
|---------|------|--------|---------------------------------------|---------------------------------|
| 经典热力学方法 | 宏观体系 | 经典经验定律 | 计算速度快,能够处理较大体系的宏观现象                   | 不涉及变化细节,只适用于平衡体系                |
| 量子力学方法  | 微观粒子 | 量子力学方法 | 从微观角度研究化学过程,能够详细描述物性与结构的关系            | 计算量非常大,只能处理相对分子质量较小体系           |
| 统计热力学方法 | 大量质点 | 概率规律   | 把宏观与微观联系起来,在热力学与量子力学之间架起了桥梁,弥补了两者者的缺陷 | 计算方法中存在一定近似性,对大的复杂分子及凝聚体系计算尚有困难 |

物理化学是一门理论性很强的化学课程,学好物理化学课程对其他化学专业课程的学习具有促进作用。物理化学也是一门逻辑性较强的课程,它的章节内容相互衔接、密切联系,因此在物理化学课程的学习过程中要注意课前预习和课后及时复习,重视习题,及时总结。物理化学学习过程中要注重公式的推导、结论和公式的适用条件,要明确每一章节的主要内容和解决问题的方法。这样有利于抓住每一章节的重点,理清脉络,培养分析问题和解决问题的能力。

由国内 70 多位专家撰写的自然科学学科发展战略调研报告《物理化学》卷中提出:“实践证明,凡是具有较好物理化学素养的大学本科毕业生,适应能力强,‘后劲足’。由于有较好的理论基础,他们容易触类旁通,自学深造,能较快适应工作的变动,开辟新的研究阵地,从而有可能站在国际科技发展的前沿。”

## 第1章 热力学第一定律及其应用

### 1.1 热力学的理论基础与研究方法

#### 1.1.1 热力学的理论基础

热力学是物理化学的一个重要组成部分。它研究自然界中宏观物体状态改变和能量转换过程中所遵循的规律。热力学定律是人们的经验总结,由经验归纳得出热力学四个基本定律:热力学第零定律(阐述热平衡的特点)、热力学第一定律(能量守恒定律,解决热功转化当量问题)、热力学第二定律(阐述热和功的本质差别,解决热功转化方向问题)和热力学第三定律(温度趋于0K时,恒温过程的熵变趋于零,规定了标准熵)。热力学基本定律不能从逻辑上或用其他理论加以证明。

将热力学的基本原理应用于研究化学变化以及化学变化相关的物理现象即构成化学热力学。化学热力学利用热力学第一定律研究在化学变化以及化学变化密切相关的物理变化过程中的能量效应,指出过程中的能量在形式上是可以转换的,在数值上是守恒的。化学热力学利用热力学第二定律研究在确定条件下某一变化是否可以进行,若能进行,则进行到什么程度为止,以及研究相平衡和化学平衡中的有关问题和确定被研究物质的稳定性。化学热力学利用热力学第三定律阐明了规定熵的数值,再结合其他热化学数据,从原则上说可以解决化学平衡的相关计算问题。

化学热力学是一个能解决实际问题的非常有效的理论工具。在化学新产品的试制、化学反应路线的选择及能量衡算等课题中,人们可以用化学热力学这个工具,先从理论上对所选择的反应或方法做出可行性判断,从而可以避免盲目实验而耗费大量的时间和精力。例如,19世纪,人们进行了大量将石墨转变为金刚石的尝试,但是所有的实验均告失败。后来通过热力学计算得知了两者的相互转变时的温度与压力效应,这不但预言了人工制造金刚石所需的条件,并据此在20世纪中叶实现了高压条件下石墨向金刚石的转化,而且为自然界金刚石形成的地质条件假说提供了理论依据。

#### 1.1.2 热力学的研究方法

热力学用演绎的方法研究问题,从热力学基本定律出发,运用逻辑推理,获得在特定条件下所研究对象的宏观性质。

首先,热力学的研究对象是大量质点所构成的宏观物体,因此热力学只反映大量质点的统计平均行为(宏观性质),不涉及单个质点的个体行为(微观性质)。其次,热力学只涉及宏观物体的起始状态、最终状态以及过程进行时的外界条件,由此就可进行相关的热力学计算,而不依赖于物质的微观结构和过程进行的具体步骤。最后,热力学研究中没有时间变数,所以热力学不涉及变化进行的速率问题。因此,热力学只能判断在特定条件下变化的可能性,即变化的方向和限度问题,至于在此条件下变化的现实性,即以怎样的速率进行,热力学无从作答。

虽然热力学无法研究物质的微观性质、微观结构、变化的速率和变化的具体步骤,但是热