

高等学校试用教材

# 物理化学

(1979年修订本)

上册

南京大学物理化学教研室  
傅献彩 陈瑞华 编

高等教育出版社

# 物 理 化 学

(1979年修订本)

上 册

南京大学物理化学教研室  
傅 献 彩 陈 瑞 华 编



高等教育出版社

高等学校试用教材  
**物 理 化 学**  
上 册

南京大学物理化学教研室  
傅 献 彩 陈 瑞 华 编

\*

高等教育出版社出版  
新华书店北京发行所发行  
金 城 印 刷 厂 印 刷

\*

开本  $850 \times 1168^{1/32}$  印张 16.625 字数 400 000

1961年8月第1版      1965年7月第2版

1979年7月第3版      1988年3月第11次印刷

印数：136 751—148 770

ISBN 7-04-001365-7/O·515

定价：2.80 元

## 1979 年修订版前言

本书初版于 1961 年，在 1965 年曾作过一次修订。现在根据当前的需要，在前书的基础上又作了一次修订。此修订本仍分上、下两册出版。上册包括气态、热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、热力学在多组分体系中的应用、相平衡、化学平衡、统计热力学初步共七章，下册中包括电解质溶液、可逆电池的电动势及其应用、电解与极化、化学动力学基础、吸附作用与多相催化作用、表面现象与胶体分散体系和大分子共七章。

与 1965 年的版本比较，这次在上册中增添了气态和统计热力学初步两章，把原书溶液一章中有关热力学的部分独立成章（第四章），而把二组分溶液的汽液平衡相图并入相平衡一章；在下册中增加了关于吸附作用和催化作用的内容，并把它从化学动力学中分出来作为一章，同时还增加了表面和大分子部分的内容。根据目前的教学计划，物质结构仍旧单独设课，因此在本书中仍不包含这方面的内容。

本书在一定程度上对某些章节重新组织改写，尽量写得便于学生自学，因此篇幅不免较大。如能在自学的基础上，提纲挈领重点讲授，则有利于提高学生课外自学的能力和独立思考问题的能力。在各章之后附加了课外参考读物供读者选读，以期不局限于课堂教学，活跃学习空气，并能开展一些讨论。考虑到各地图书的收藏情况不尽相同，所以参考读物一般只限于容易收集到的几种期刊，很不全面，很可能有内容很好的文章没有被列入。我们将继续选阅一些文章，也希望读者提出意见，以便将来能列出一个更为适用的参考书目。

鉴于在国际上采用 SI 单位制是必然的趋势，本书也采用了 SI 制单位。但由于目前国内外采用 SI 单位制的数据手册还不多，原书中一些例题、习题和数据表的单位换算工作量较大，编者虽作了很大努力，但仍不免有很多遗漏。这是一次新的尝试，必然有不完善之处，请读者鉴谅。

本书中注有“\*”号的部分，根据具体情况可以不予讲授；小字部分则可供学生自学。每章的习题数目较多，可选作其中的一部分。习题答案附于书末。参加习题演算工作的有姚天扬、章惠珠、孙德中、沈文霞等同志。

目前在国内已有几部较成熟的物理化学教学用书，有些在理论联系实际方面做得较好。编者根据需要，从其中选取了一部分，作为例题，特在此申明。在编写此书的过程中，编者参考了一些书籍，仅将其主要者列于书末。

限于编者的水平，书中取材不当、叙述不清或甚至错误之处在所难免，希望读者随时指出，以便再版时更正。

本书于 1979 年 3 月和 11 月在杭州和青岛审稿，得到吉林大学、北京大学、复旦大学、山东大学、武汉大学、厦门大学、中山大学、四川大学、北京师范大学、南开大学、杭州大学等校代表提出的很多宝贵意见，编者在此表示衷心的感谢。本书的原编者之一陈懿同志因另有任务，没有参加这次修订的具体工作，但仍对本书一直非常关心，提出了不少建设性的意见。南京大学物理化学教研室的部分同志参加了抄写工作，也在此一并致谢。

傅献彩 陈瑞华

1979 年 4 月

# 上册目录

绪论	1
§ 0.1 物理化学的目的和内容	1
§ 0.2 物理化学的研究方法	3
§ 0.3 物理化学课程的学习方法	7
第一章 气态	10
§ 1.1 气体分子运动学说	10
气体分子运动学说的基本公式	11
压力和温度的统计概念	16
气体分子运动公式对几个经验定律的说明	18
平均平动能与温度的关系	25
§ 1.2 气体常数 $R$	25
§ 1.3 分子运动的速率分布	27
速率分布定律	27
最可几速率、数学平均速率与根均方速率	35
§ 1.4 分子平动能量的分布	37
§ 1.5 气体分子在重力场中的分布	40
§ 1.6 分子的碰撞频率与平均自由程	42
分子的平均自由程	42
分子的互碰频率	45
分子与器壁的碰撞频率	47
分子的隙流	48
§ 1.7 气体的粘滞性	49
§ 1.8 实际气体	52
实际气体的行为	52
范德华方程式	55
其它状态方程式	60
§ 1.9 气液间的转变——实际气体的等温线	63
气体与液体的等温线	63

范德华方程式的等温线	65
对比状态	67
§ 1.10 压缩因子图——实际气体的计算	68
§ 1.11 分子间力	73
本章基本要求	76
课外参考读物	77
习题	77
<b>第二章 热力学第一定律及其应用</b>	<b>82</b>
§ 2.1 热力学概论	82
热力学的目的和内容	82
热力学的方法和局限性	83
体系与环境	84
体系的性质和状态函数	85
热力学平衡	87
热量和功	87
§ 2.2 热力学第一定律	90
§ 2.3 准静态过程与可逆过程	93
功与过程	93
准静态过程	95
可逆过程	98
§ 2.4 焓	99
§ 2.5 热容量	100
§ 2.6 热力学第一定律对理想气体的应用	101
理想气体的内能和焓	101
理想气体的 $C_p$ 与 $C_V$ 之差	103
绝热过程	105
理想气体的卡诺循环	110
§ 2.7 实际气体	115
焦耳-汤姆逊效应	115
气体的液化	118
实际气体的 $\Delta H$ 和 $\Delta U$	120
* § 2.8 气体的热容和能量均分原理	121
§ 2.9 热化学	125

化学反应的热效应——等压热效应与等容热效应	126
热化学方程式	128
§ 2.10 盖斯定律	128
§ 2.11 几种热效应	130
化合物的生成热	130
自键焓估计生成热	133
离子生成热	135
燃烧热	137
溶解热和稀释热	138
§ 2.12 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	141
§ 2.13 绝热反应——非等温反应	143
本章基本要求	145
课外参考读物	146
习题	146

### 第三章 热力学第二定律 153

§ 3.1 自发变化的共同特征——不可逆性	154
§ 3.2 热力学第二定律	156
§ 3.3 卡诺定理	158
§ 3.4 熵的概念——熵与熵增加原理	160
可逆循环过程与可逆过程的热温商——熵函数	160
不可逆循环过程与不可逆过程中的热温商	164
§ 3.5 绝热过程中的熵变	165
§ 3.6 熵变的计算	169
等温过程中熵的变化值	169
非等温过程中熵的变化值	170
$T-S$ 图及其应用	172
§ 3.7 第二定律的本质——熵的统计意义	174
第二定律的本质	174
熵和热力学几率——玻兹曼公式	174
§ 3.8 功函和自由能	181
功函( $F$ )	182
自由能( $G$ )	183
变化的方向和平衡条件	184



§ 3.9 $\Delta G$ 的计算示例 .....	186
等温物理变化中的 $\Delta G$ .....	186
化学变化中的 $\Delta G$ ——范哈甫等温式 .....	189
§ 3.10 几个热力学函数之间的关系 .....	191
基本公式 .....	191
麦克斯韦关系式及其简单应用 .....	193
自由能与温度的关系——吉布斯-赫姆霍兹公式 .....	197
自由能与压力的关系 .....	200
§ 3.11 单组分体系的两相平衡——热力学对单组分体系的应用 .....	201
克拉贝龙方程式 .....	201
外压与蒸气压的关系——不活泼气体对蒸气压的影响 .....	203
本章基本要求 .....	205
课外参考读物 .....	205
习题 .....	206

## 第四章 热力学在多组分体系中的应用 .....

§ 4.1 偏摩尔数量 .....	211
偏摩尔数量的定义 .....	212
偏摩尔数量的集合公式 .....	214
吉布斯-杜亥姆公式 .....	215
*偏摩尔数量的求法 .....	217
§ 4.2 化学势 .....	220
化学势的定义 .....	220
化学势在相平衡中的应用 .....	223
化学势与温度、压力的关系 .....	223
§ 4.3 理想气体与非理想气体的化学势 .....	224
理想气体的化学势 .....	224
非理想气体的化学势——逸度的概念 .....	225
逸度系数的求法 .....	227
§ 4.4 理想溶液和稀溶液 .....	231
稀溶液的两个重要经验定律 .....	231
理想溶液中各组分的化学势 .....	235
理想溶液的通性 .....	236
稀溶液中溶剂和溶质的化学势 .....	240

稀溶液的依数性 .....	241
* § 4.5 杜亥姆-马居耳公式 .....	253
§ 4.6 非理想溶液 .....	258
非理想溶液中各组分的化学势——活度的概念 .....	258
* 活度的测定 .....	260
* 渗透系数 .....	264
* 超额函数 .....	264
§ 4.7 分配定律——溶质在两互不溶液相中的分配 .....	265
§ 4.8 多相体系平衡的一般条件 .....	268
本章基本要求 .....	270
课外参考读物 .....	270
习题 .....	271

## 第五章 相平衡 .....

§ 5.1 相、组分、自由度的概念 .....	278
相 .....	278
组分 .....	278
自由度 .....	280
§ 5.2 相律的推导 .....	281
§ 5.3 单组分体系的相图 .....	283
水的相图 .....	284
* 硫的相图 .....	286
§ 5.4 二组分体系的相图及其应用 .....	287
理想的完全互溶双液系 .....	288
杠杆规则 .....	291
蒸馏(或精馏)原理 .....	292
非理想的完全互溶双液系 .....	294
部分互溶的双液系 .....	298
不互溶的双液系——蒸气蒸馏 .....	300
简单的低共熔混合物 .....	301
形成化合物 .....	308
完全互溶的固溶体 .....	312
部分互溶的固溶体 .....	314
* 区域熔炼 .....	316

§ 5.5 三组分体系的相图及其应用 .....	318
等边三角形坐标法 .....	318
部分互溶的三液体体系 .....	321
二固体—液体的水盐体系 .....	326
三元低共熔混合物的相图 .....	330
本章基本要求 .....	332
课外参考读物 .....	332
习题 .....	333
<b>第六章 化学平衡</b> .....	<b>340</b>
§ 6.1 化学反应的方向和限度 .....	341
化学平衡条件 .....	341
化学反应等温式 .....	345
§ 6.2 平衡常数的表示式 .....	347
§ 6.3 复相化学平衡 .....	349
§ 6.4 平衡常数的测定和平衡转化率的计算 .....	352
平衡常数的测定 .....	352
平衡转化率的计算 .....	355
§ 6.5 标准生成自由能 .....	359
标准状态下反应的自由能变化值( $\Delta G^\circ$ ) .....	358
标准生成自由能 .....	360
§ 6.6 反应的耦合 .....	365
§ 6.7 温度对化学平衡的影响 .....	366
§ 6.8 压力、惰性气体对化学平衡的影响 .....	368
压力对平衡的影响 .....	368
惰性气体的影响 .....	370
§ 6.9 反应物的最适宜比例 .....	372
* § 6.10 绝热反应 .....	375
§ 6.11 同时平衡 .....	379
* § 6.12 高压下的气体反应 .....	382
高压下气体反应的平衡常数 .....	382
压力对焓、热容和熵的影响 .....	383
§ 6.13 热力学第三定律 .....	388
热力学第三定律 .....	389

规定嫡值的计算 .....	390
热力学第三定律的检验 .....	392
§ 6.14 近似计算 .....	393
§ 6.15 几个计算示例 .....	398
甲烷水蒸气转化制氢 .....	398
从甲醇生产甲醛的热力学分析 .....	405
本章基本要求 .....	414
课外参考读物 .....	414
习题 .....	415
<b>*第七章 统计热力学初步 .....</b>	<b>423</b>
§ 7.1 概论 .....	423
统计热力学的研究方法和目的 .....	423
统计体系的分类 .....	425
统计热力学的基本假定 .....	425
§ 7.2 玻兹曼统计 .....	426
最可几分布 .....	426
$\alpha$ 、 $\beta$ 值的推导 .....	429
玻兹曼公式的讨论 .....	432
玻兹曼公式的其它形式 .....	435
摘取最大项法及其原理 .....	436
§ 7.3 配分函数 .....	440
配分函数的定义 .....	440
配分函数与热力学函数的关系 .....	441
配分函数的分离 .....	443
§ 7.4 各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献 .....	445
原子核配分函数 .....	445
电子配分函数 .....	446
平动配分函数 .....	448
单原子理想气体的热力学函数 .....	451
转动配分函数 .....	453
振动配分函数 .....	456
晶体的比热问题 .....	458
§ 7.5 分子的全配分函数 .....	461

§ 7.6 最低能级的选择对热力学函数的影响 .....	463
§ 7.7 自由能函数和热函数 .....	465
自由能函数 .....	467
热函数 .....	467
§ 7.8 从配分函数求平衡常数 .....	469
本章基本要求 .....	473
课外参考读物 .....	473
习题 .....	474
<b>参考书目</b> .....	<b>476</b>
<b>附录</b> .....	<b>477</b>
I. 数学复习 .....	477
偏微分的物理意义 .....	477
几个常用的偏微商关系式 .....	479
全微分 .....	480
斯特林近似公式 .....	481
欧勒齐函数定理 .....	482
拉格朗日乘因子法 .....	484
泰勒级数 .....	486
排列组合问题 .....	486
II. 常用的数学公式 .....	488
微分 .....	488
积分 .....	489
函数展成级数 .....	490
III. 一些物质的热力学函数 .....	492
1. 1 大气压, 298.2 K 时一些单质和化合物的热力学函数 .....	492
2. 298.2 K 在水溶液中某些物质的标准热力学数据 .....	497
3. 一些物质在 1 大气压时的摩尔热容 .....	499
4. 一些物质的自由能函数 $-\frac{(G^\circ - H_0^\circ)}{T}$ 和 $\Delta H_0^\circ$ .....	501
IV. 一些物理和化学常数 .....	504
V. 国际原子量表 .....	505
VI. 对数表 .....	507
<b>习题答案</b> .....	<b>513</b>

# 绪 论

## § 0.1 物理化学的目的和内容

化学变化表面上千变万化,错综复杂,但从本质上说都是原子或原子团的重新组合,一些化学键拆散了,一些新的化学键形成了。变化过程并不是杂乱无章,而是存在着一定的规律性。对化学变化规律的了解,有助于我们能动地去改造客观世界,使之为我所用。

化学与物理学之间的紧密联系是不言而喻的。化学运动包含或是伴有物理运动。例如化学反应时常伴有物理变化如体积的变化、压力的变化、热效应、电效应、光效应等,同时温度、压力、浓度的变化、光的照射、电磁场等物理因素的作用也都可能引起化学变化或影响化学变化的进行。另一方面,分子中电子的运动,分子的转动、振动,分子中原子相互间的作用力等微观物理运动形态,则直接决定了物质的性质及化学反应能力。人们在长期的实践过程中注意到这种相互联系现象,并且加以总结,逐步形成一门独立的学科分支叫物理化学。物理化学是从物质的物理现象和化学现象的联系入手来探求化学变化基本规律的一门科学,在实验方法上也主要是采用物理的方法。

一切科学都是为了适应一定社会生产的需要而发生和发展起来的。不同的时期有不同的要求。但总的说来,自然科学一直被要求对这样三个长远目标提供科学基础,即(1)合成新的化合物和材料,(2)开发新的能源,(3)发明灵巧而且节约能量的机器。这是一个总的任务,就化学的领域来说,要求解决如何用最少的时间和劳力,从尽可能少量的最易获得的原料出发,而能得到人类所需要

的最大量的产品，以及如何更有效地利用化学反应过程中所释放的能量（例如在石油的综合利用中需要开发新的反应，又例如需要设计新的化学电源以适应各种特殊环境的需要等等）。解决这些问题要有各种学科和生产部门的紧密配合。而物理化学作为一个学科的分支，它所担负的主要任务是探讨和解决下列几个方面的问题：

(1) 化学变化的方向和限度问题：一个化学反应在指定的条件下能否朝着预定的方向进行？如果该反应能够进行，则它将达到什么限度？外界条件如温度、压力、浓度等对反应有什么影响？如何控制外界条件使反应朝我们所预定的方向进行？对于一个给定的反应，能量的变化关系怎样？它究竟能为我们提供多少能量？例如目前合成氨的工业生产，都是在高温高压下进行，这种流程不但设备要求高投资多，而且生产条件不易控制，那么能否在常温常压下合成氨？如果可能，氨的理论产率是多少？如此等等。研究这一类问题的是化学热力学，它主要解决变化的方向性问题，以及与平衡有关的一些问题。

(2) 化学反应的速度和机理问题：一个化学反应的速度究竟有多快？反应是经过什么样的机理(或历程)进行的？外界条件(如温度、压力、浓度、催化剂等)对反应速度有什么影响？怎样才能有效地控制化学反应，抑制副反应的发生，使之按我们所需要的方向进行，等等。例如在常温常压下合成氨在理论上是完全可能的，关键是没有找到最合适的催化剂和最合适的反应途径(模拟生物固氮就是一条可行的途径)。研究这一类的问题构成物理化学中的另一个部分叫做化学动力学。它主要是解决反应的速度和历程问题。

(3) 物质结构和性能之间的关系：物质的性质从本质上说是由物质内部的结构所决定的。“内因是变化的根据，外因通过内因

而起作用”。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外因的作用下,物质的结构将发生什么样的变化。例如研究氮分子以及一些与氮分子有关的络合物的结构,以及这些结构在不同条件下的变化,就有利于我们在常温常压下寻找固氮的途径。又例如研究高分子的性能和结构的关系,就为合成各种特殊需要的高分子材料提供了线索。关于结构与性能的研究则构成物理化学中的另一个部分叫物质结构。它主要是从微观的角度研究有关反应的本质问题。

上述三方面的问题往往是相互联系,相互制约而不是孤立无关的。物理化学主要也是研究这几个方面的问题。(根据目前的教学计划,物质结构,包括晶体结构,已另设课讲授,故本书内不再讨论。)

## § 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点。在实践过程中,人们一方面积累了大量的实际知识,另一方面也不断出现大量的有待解决的问题。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。实验的重要性在于通过实验可以人为地控制一些因素和条件,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来。根据实验可以归纳出若干经验定律。对于这些定律需要进一步作出解释和说明。人们利用已有的知识,通过思维、判断和推理,提出假说或建立模型以说明现象发生的原因。根据假说可以进一步预测新的性质和规律,并有针对性地设计新的科学试验,如果这些推论以及新的实验结果和客观事实符合,则假说就能成为公众所能接受的理论。而理论必需继续受到实践的考



验,才能不断地充实发展。实践是检验真理的唯一标准,此外再无别的标准。这在自然科学的发展史上是显而易见的普通常识。人们的认识就是按照“实践、认识、再实践、再认识”的这一形式,往复循环以至无穷,而实践和认识的每一循环的内容,都比较地进到了高一级的程度。这就是辩证唯物论的认识论,一切科学的认识过程都符合这一规律,物理化学当然也不例外。

物理化学又有其特殊的研究方法,可以区分为热力学的方法、统计力学的方法、物质结构的研究方法。热力学是以很多质点所构成的体系为研究对象,从经验概括出的两个定律为基础,经过严密的逻辑推理,建立了一些热力学函数,用以判别变化的方向和找出平衡条件。在处理问题时采取宏观的办法,不需知道体系内部粒子的结构,不需知道其变化的细节,而只需知道其起始和终了状态。然后通过宏观性质的变化(例如温度、压力、体积、吸热、放热等)来推知体系内部性质的变化。经典热力学只考虑平衡体系。采取热力学的方法来研究化学平衡、相平衡、反应的热效应、电化学等既很成功,又颇有效,它的结论十分可靠,至今仍然是许多科学技术的基础。

单单用宏观的研究方法是不够的,那么多粒子所组成的体系(例如标准状况下,一立方厘米的气体就有上百万亿亿个分子),微观运动瞬息万变。怎么又有可能有热力学这样的简单规律可循呢?这就需要用统计的方法,从单个或少数粒子的运动规律来推断大量粒子所组成的体系的规律。例如,气体的压力是一个宏观可测量,从微观角度看,它是大量分子与器壁碰撞后动量改变的统计平均结果。统计力学的方法把大量粒子所构成的体系的微观运动和宏观表现联系起来。

关于物质结构的研究,在历史上首先是从研究原子核外电子的分布情况开始的。在理论上创立了能概括电子在原子和分子中