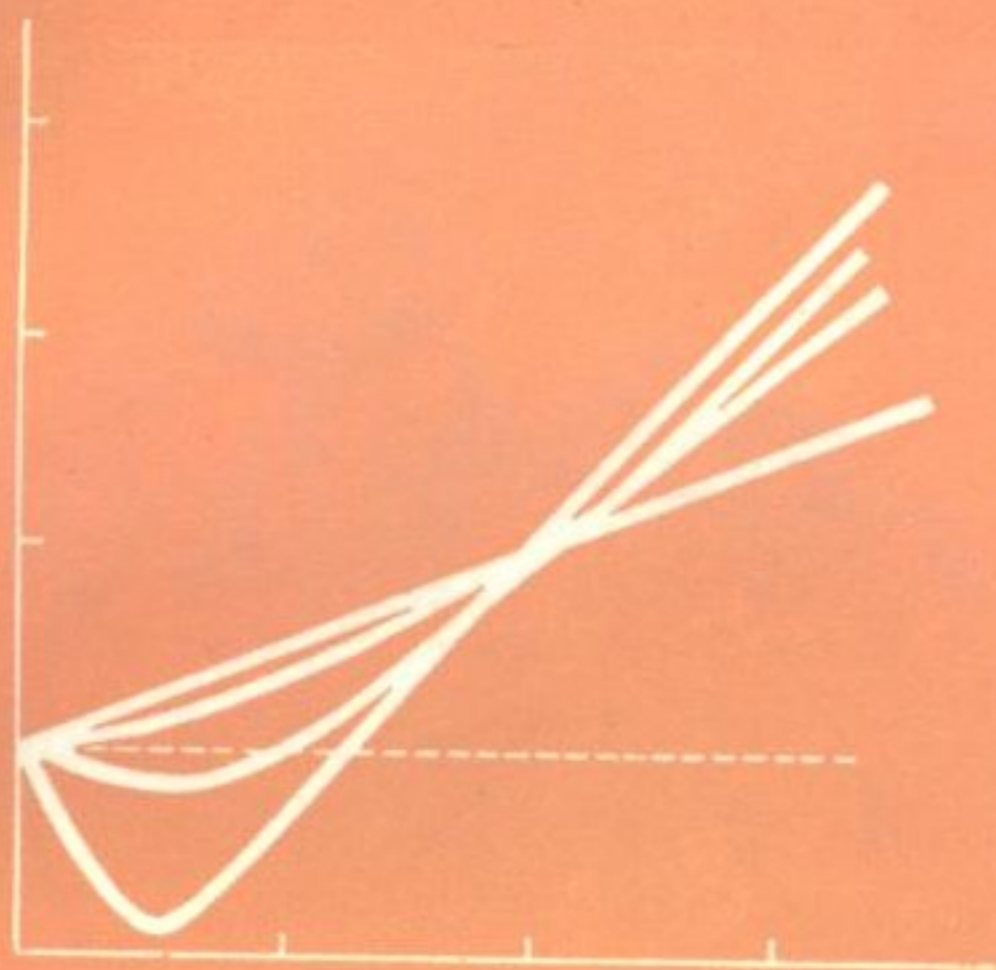


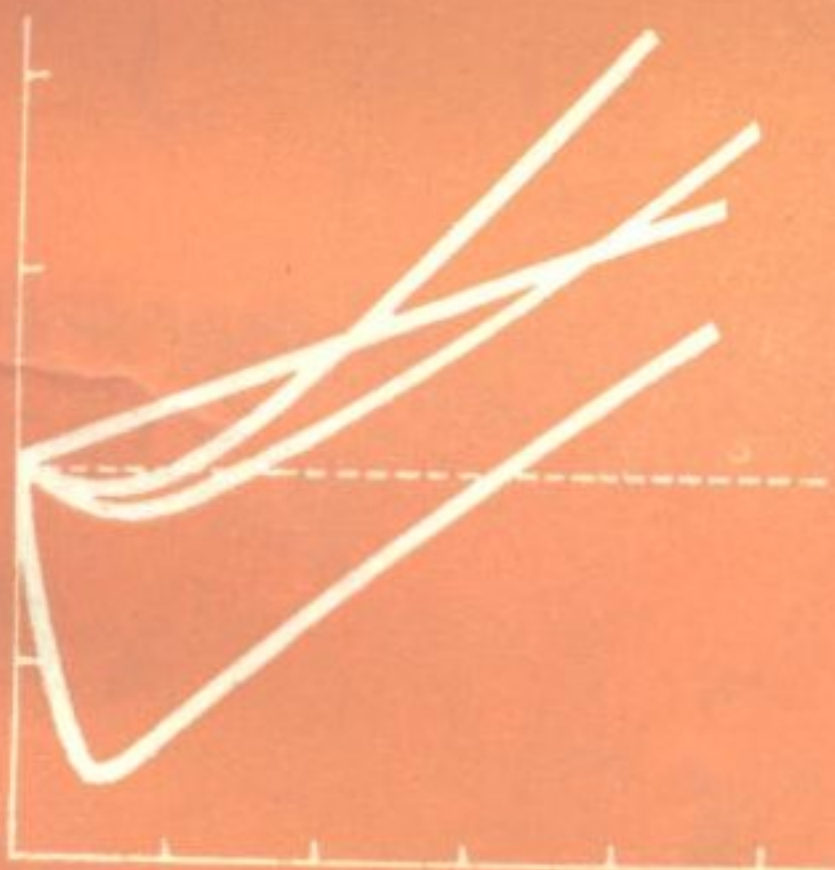
【第三版】

上册



高等学校教材

天津大学物理化学教研室 编
宋世谟 庄公惠 王正烈 修订



高等教育出版社

54.2
131121
21

高等学校教材

物理化学

(第三版)

上册

天津大学物理化学教研室 编
宋世谟 庄公惠 王正烈 修订



(京)112号

内 容 简 介

本书是在天津大学物理化学教研室编《物理化学》(第二版)基础上,参照1987年国家教委颁布的《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》及我国“量和单位的国家标准”修订的。全书重点阐述了基本概念和基本理论,同时考虑到不同院校(主要为化工类,也包括轻工、纺织类)与不同程度学生在学习上的各种需要,编进了少量在深度、广度上超出“基本要求”的内容。

全书分上、下册出版。上册有绪论、气体、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡及相平衡等章;下册有电化学、统计热力学、表面现象、化学动力学基础、特殊反应动力学及胶体化学等章。

本书可作为高等工业学校化工类各专业的教材,亦可供其它有关专业参考。

31133/16

高等学校教材

物 理 化 学

(第三版)

上 册

天津大学物理化学教研室 编
宋世谟 庄公惠 王正烈 修订

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

大兴华文印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张12.875 字数330 000

1979年1月第1版 1992年5月第3版 1995年3月第5次印刷

印数 97 265—137 272

ISBN7-04-003787-4/O·1116

定价 7.40 元

第二版序

本书初版自1979年1月发行以来，经过几届广泛的试用，得到了许多兄弟院校热情的支持，收到了大量宝贵的修改意见。这就为本书修订工作创造了良好条件。这次修订参照了教育部1980年组织制定的高等工业学校“物理化学教学大纲(草案)”。修订版的主要部分是按大纲的要求编写的，同时考虑到各类不同院校(主要为化工类，也包括了轻工、纺织等院校)与不同程度的学生在学习上的多种需要，也编进了少量在深度和广度上超出大纲的参考内容。

为了便于教与学，本书以大小字来区分基本内容与参考内容。大字部分基本上与大纲要求相符合，超出大纲的参考内容印成小字。力求大字部分自成系统，教学中略去小字部分，一般不会造成学习上的困难。物理化学课程的某些内容在先行课(如物理、无机化学和分析化学等)中已经学到一定的程度，大纲中未作要求，但为了便于复习与衔接，并照顾到本书的系统性，书中仍以大字刊出。因此在教学中，可以结合学生已学先行课的实际情况精选内容以节约学时。也有少量超出大纲的内容，是为了保持知识的完整性而印成大字，教学中可根据情况适当取舍。超出大纲的例题与习题皆注有*号。个别难题也标有*号。某些内容以大字印刷而用*号标出，这些内容主要是针对一些非化工类型专业使用方便而编入的。

为了使基本概念与定义能重点突出与醒目，书中将重要术语、名词印成黑体，将基本论点与定义的叙述印成仿宋体。本书例题、习题中的原始数据皆以附录数据为准。

修订版仍分上下两册，与初版比较主要变动是按大纲规定：将必修内容统计热力学初步章改为大字，放在下册；将溶液热力学章经精简后与相平衡章合并；将化学动力学划分为基础部

分与各类特殊反应两章；精简了电化学章；多数章节在原有基础上几乎是重新编写。鉴于结构化学部分在现行大纲所规定的学时中未列为必修内容，许多学校仍作选修科目单独设课，故本书未编入。

本书修订是在教研室集体教学实践基础上进行的，教研室许多同志为修订工作提出了宝贵的意见，并从绘图、抄写等多方面支持了修订工作。本书这次修订由宋世谟担任主编；执笔人有史少华（第五、六章），庄公惠（第一、二、三、七章），李文斌（第八章），段世铎（第十一章），宋世谟（第四、九、十章）。李文斌、肖衍繁参加了例题习题的选题与核算，谭逸玲承担了插图的绘制工作。刘云浦教授校审了本书各章，并提出了指导意见。

根据高等学校工科化学教材编审委员会建议，本书上册审稿人为大连工学院李吕辉教授和靳长德同志，下册审稿人为薛祚中教授；全国许多兄弟院校在试用中也提出了大量中肯的意见；所有这些意见和建议对于修订工作都是很有益的。这里一并表示衷心的感谢。

由于编者水平所限，书中错误和不当之处在所难免，希望使用本书的教师和学生多提宝贵意见，以便将来进一步改进与提高。

编 者

1982年7月

第三版序

本书是在天津大学物理化学教研室编《物理化学》第二版的基础上，根据国家教委工科化学课程教学指导委员会制订的高等工业学校《物理化学课程教学基本要求》修订的。

本版按照我国的量和单位的国家标准和ISO国际标准，作了较为认真的修订。贯彻国家标准不仅涉及国际单位制(SI)的使用，而且涉及到术语、学科体系以及物理量的表示及运算。物理化学是一门严格定量的学科，物理量的正确表示及运算与本学科的严密性息息相关。因此，本版严格地执行了国家标准及ISO国际标准关于物理量表示法及其运算规则的规定。

旧的国家标准及国际标准皆将标准态压力 p° 定为101.325 kPa，然而，将 p° 由101.325 kPa改至100 kPa已为大势所趋，故本书选用新的规定。同时，鉴于旧的文献、手册无法更改，所以本书将不同单位及不同标准态压力间的换算列为基本内容。

本版的另一个重要变动是热力学第二定律的讲授体系。书中引入了“作功能力”的概念，并利用隔离系统作功能力损失导出过程可能性判据。我们认为从作功能力的角度来理解热力学第二定律，并判断过程可能性，是因其与人们的日常经验相吻合，将使该定律由抽象难懂变得直观具体，因而可能易为初学者所接受。同时，作功能力的概念，又是能源合理利用及节能理论中较难掌握但又不可缺少的基本概念。因此，这一讲授体系对工科学生尤为适宜。由于人们对这一新的讲授体系可能不太熟悉，为便于过渡，书中也保留了传统讲法，同时又以小字形式编入了稍为详细的补充内容，以供参考。

这次修订由宋世谟任主编，各章执笔人分别是庄公惠（第一、二章），王正烈（第四、六、七、八章），李文斌（第九、十二章），宋世谟（绪论、第三、五、十、十一章）。全书承蒙大连理

• 1 •

43334

工大学李吕辉教授、靳长德副教授和傅玉晋副教授详细审阅并提出宝贵的修改意见；全国量和单位标准化技术委员会第五分委员会刘天和主任委员，对本书贯彻国家标准给予了热情帮助，并对书中关于“物理量的正确表示及运算”部分作了详细修改；许多读者曾对本书第二版提出过中肯意见；在此一并表示衷心的感谢。

为方便本书的学习，我们编写了《物理化学解题指南》一书^①，其中包括本书少量典型习题的选解供读者参考。

由于编者水平有限，书中错误和不当之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编 者

1991年7月

① 该书将由天津大学出版社出版。

目 录

绪论	1
§ 0-1 物理化学课程的内容	1
§ 0-2 学习物理化学的要求及方法	3
§ 0-3 物理量的表示及运算	5
第一章 气体的 pVT 性质	10
§ 1-1 理想气体的状态方程及微观模型	11
§ 1-2 道尔顿定律及阿马格定律	18
§ 1-3 实际气体的 pVT 性质与分子间力	22
§ 1-4 范德华方程与维里方程	27
§ 1-5 实际气体的液化与临界性质	32
§ 1-6 对应状态原理与压缩因子图	38
习题	44
第二章 热力学第一定律	48
(一) 热力学第一定律	49
§ 2-1 热力学基本概念及术语	49
§ 2-2 热力学第一定律	62
§ 2-3 恒容热、恒压热及焓	65
(二) 过程热的计算	70
§ 2-4 摩尔热容	70
§ 2-5 相变焓	80
* § 2-6 溶解焓与稀释焓	86
§ 2-7 标准摩尔反应焓	89
§ 2-8 标准摩尔生成焓与标准摩尔燃烧焓	94
* § 2-9 离子的标准摩尔生成焓	108
(三) 可逆体积功的计算	111
§ 2-10 可逆绝热体积功的计算	112
(四) 节流膨胀	115
§ 2-11 焦耳-汤姆生效应	115

(五) 稳流过程	112
* § 2-12 热力学第一定律对稳流过程的应用	118
习题	123
第三章 热力学第二定律	130
§ 3-1 卡诺循环	131
§ 3-2 过程可能性的共同判据	136
§ 3-3 热力学第二定律	143
§ 3-4 熵	146
* § 3-5 关于作功能力判据	151
§ 3-6 熵变的计算	159
§ 3-7 热力学第三定律	169
§ 3-8 亥姆霍兹函数及吉布斯函数	176
§ 3-9 热力学基本方程及麦克斯韦关系式	183
§ 3-10 第二定律应用举例——克拉佩龙方程	191
习题	198
第四章 多组分系统热力学	205
§ 4-1 组成表示法	206
§ 4-2 拉乌尔定律	207
§ 4-3 亨利定律	210
§ 4-4 偏摩尔量	214
§ 4-5 化学势	222
§ 4-6 理想液态混合物	231
§ 4-7 理想稀溶液	236
§ 4-8 稀溶液的依数性	244
§ 4-9 逸度与逸度系数	252
§ 4-10 活度及活度系数	258
习题	262
第五章 化学平衡	268
§ 5-1 化学反应的吉布斯函数变化	268
(一) 理想气体反应的化学平衡	270
§ 5-2 等温方程及标准平衡常数	271

§ 5-3	平衡常数测定及平衡组成计算	279
§ 5-4	标准摩尔反应吉布斯函数的计算	285
§ 5-5	温度对标准平衡常数的影响	288
§ 5-6	影响理想气体反应平衡的其它因素	295
§ 5-7	同时反应平衡组成的计算	300
(二)	实际反应的化学平衡	303
§ 5-8	真实气体反应的化学平衡	303
§ 5-9	混合物及溶液中的化学平衡	307
习 题		316
第六章	相平衡	324
§ 6-1	相律	324
(一)	单组分系统	328
§ 6-2	单组分系统相图	328
(二)	二组分系统气-液平衡	335
§ 6-3	二组分理想液态混合物的气-液平衡相图	335
§ 6-4	二组分真实液态混合物的气-液平衡相图	343
* § 6-5	精馏原理	351
§ 6-6	二组分液态部分互溶系统及完全不互溶系统的气-液 平衡相图	353
(三)	二组分系统液-固平衡	361
§ 6-7	二组分固态不互溶凝聚系统相图	361
§ 6-8	生成化合物的二组分凝聚系统相图	368
§ 6-9	二组分固态互溶系统相图	371
(四)	三组分系统	375
§ 6-10	一对液体部分互溶的液-液平衡相图	375
习 题		380
附录		388

绪 论

§ 0-1 物理化学课程的内容

化学是研究物质性质与变化的科学。自然界的物质是由大量的分子、原子等构成的，所以，从微观上看，化学所研究的物质变化，实质上就是分子、原子间相互作用、相互结合方式及运动方式的变化。这些分子、原子相互作用及相对运动均具有一定的能量，故相互作用及运动方式的变化亦引起能量形式的变化。因而物质变化的化学现象常常伴随着热、电、光、声等物理现象。作为化学学科的一个分支，物理化学就是从化学现象与物理现象的联系去寻找化学变化规律的学科。物理化学要用物理的理论及实验方法来研究化学的一般理论问题。正是由于它所研究的是普遍适用于各个化学分支的理论问题，所以物理化学曾称为理论化学。

物理化学的主要理论支柱是热力学、统计力学和量子力学。热力学适用于宏观系统，量子力学适用于微观系统，统计力学则为二者的桥梁。原则上用统计力学方法能通过个别分子、原子的微观数据来推断或计算物质的宏观现象。

物质通常呈气、液或固三种聚集状态。物质的任一均匀状态均称为相。物理化学主要研究物质的相变化及化学变化，可统称为物理化学变化。

研究物质的相变化及化学变化，主要是研究变化的可能性和变化的速率这两个基本问题。所谓变化的可能性指的是一定条件下变化可能进行的方向，以及变化可能达到的限度。一定条件下物质变化的限度是该条件下的平衡状态，简称平衡态。物质总是向着平衡态的方向变化，达到平衡态就达到了变化的限度。所以研究可能性问题归根结底就是研究平衡问题。化学热力学的主要

任务就是研究物质变化引起的能量转化及变化可能性问题，亦即平衡问题。

一定条件下有一定的平衡态，条件改变时平衡态也要改变。研究变化可能性，实际是研究条件改变前后平衡态之间变化的可能性。所以经典热力学研究的可能性问题并不涉及变化所需的时间，若想知道变化所需的时间，就必须再研究变化的速率，而化学反应的速率问题则属于化学动力学的研究范畴。

为了进一步揭示物质变化的内在原因，还需要从微观角度研究分子、原子结构及微观粒子的运动规律，这就属于结构化学及量子化学问题。所以物理化学由化学热力学、化学动力学和结构化学三大部分组成。结构化学根据不同专业的不同要求而单独设课，它不包括在本课程内。

由于气体是气、液、固三态中最简单的一种聚集状态，气态物质的变化在物质变化中最有典型意义，所以物理化学课程一般都由气态一章的学习开始，然后再学习化学热力学基础。后者包括热力学第一定律和第二定律两个基本定律。此外，还要学习热力学第三定律，以便为化学平衡的计算打下基础。随后再应用这些定律来具体地研究相平衡和化学平衡以解决相变化及化学变化的可能性问题。

物质的变化与能量形式的转化是同一事物的两个不同侧面。前面关于相平衡和化学平衡的研究中所涉及到的主要是化学能与热能间的转化。此外，化学能与电能以及表面能之间的转化具有特殊的意义，所以本书将单列电化学及表面现象两章来讨论这些问题。

自然界的物质常以高度分散的状态而广泛地存在于生产过程及日常生活之中，这种分散系统具有另外一些特殊的规律，这些规律将在胶体化学一章中介绍。

变化的速率问题是与变化可能性问题并列的重要内容。研究化学反应的速率，主要是研究浓度、温度、催化剂、光照射、扩

微等因素对反应速率的影响。而要深入了解这些因素影响反应速率的本质，则须进一步研究反应机理及反应速率理论，这些重要问题都是化学动力学的研究范围。

为了学科体系的完整性，本课程还包括了统计热力学的初步知识。通过这方面的学习，可学到沟通微观规律和宏观现象的统计力学方法，这些内容是深入研究化学热力学及化学动力学的重要基础。

§ 0-2 学习物理化学的要求及方法

如上所述，物理化学是一门研究物质性质及物质变化规律的基础理论课程，因此，凡是要促使物质发生变化以转变为具有优良性质的产品的众多专业，如化工、材料、轻工、冶金等都必须把物理化学课程的学习放在十分重要的地位。

为了学好物理化学课程，每位初学者都应该根据自己的经验摸索出一套适合本身特点的学习方法。下面所建议的方法可供读者学习时参考。

为了学好物理化学课程，首先要联系实际进行思考，并努力学会运用所学理论解释及解决实际问题。

初学者往往感到物理化学的概念、理论太抽象，难以捉摸。其实这些概念、理论都是从客观实际中概括、归纳出来的，学习时如能时刻都联系活生生的客观现象进行思考、推理，则不但不会觉得玄虚，而且会感到生动有趣。这时如再运用所学理论解释客观现象，创造性地解决实际问题，就会对理论的实质产生更深一层的认识。此外，理论联系实际，还要联系一切物质都是由大量分子、原子构成的这一最基本的客观实际。物理化学所论述的所有规律，无非都是关于分子、原子相互作用及相对运动的规律，因而，初学者随时都应在头脑中保持有关分子、原子相互作用及相对运动的清晰而生动的图象。这对于物理化学理论的理解是十分有益的。

物理化学是一门逻辑推理性很强的学科，必须勤于思考，并且认真进行推理才有可能学好。例如，如何从热力学第一定律和第二定律经严密的推导而引出内能和熵这两个基本的状态函数？为何由热力学状态函数方法得出的结论在相应条件下是完全可靠的？要学好这类理论问题，不仅要仔细地阅读教材，更要亲自动笔进行认真地推导，才能深入领会其中奥妙，作到举一反三、融会贯通。初学者往往感到物理化学的公式繁多，应用条件复杂，难以掌握。但若经过自己动手推导就会发现，这众多的公式所依据的基本公式并不多，庞杂众多的公式只不过是少数基本公式在不同条件下的运用而已。理清理论体系的主次关系，就会有豁然开朗的感觉。

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。物理化学课程中的习题和实验是引导学生运用所学理论解决实际问题必不可少的手段。许多理论概念不经过独立运用是不可能掌握的。演算习题不可忙于对答案，作实验决不可停留于按现成的实验步骤“照方抓药”，而应开动脑筋，运用学过的理论知识创造性地变革现实，努力去发现新的现象和新的规律。为此，学生必须掌握物理化学的基本实验技能。

对于物理化学的某些原理，因其高度抽象和概括，初学者往往不易通过一次学习就能全部领会，要注意人们认识事物的渐进性，同一概念往往需要经过多次反复学习，才能一次比一次加深理解。

在学习中尤其要注意领会物理化学解决实际问题的科学方法。例如从实际中抽象出理想气体、理想混合物、卡诺循环等理想模型的方法，就是一种常用的科学方法。这些理想模型巧妙地排除了错综复杂的次要矛盾的干扰，突出了事物的主要矛盾，暴露了事物的本质，因而是最简单、最有代表意义的科学模型。有了理想模型就可先集中全力研究理想模型的规律，然后再进一步找出理想与实际的偏差，针对此偏差作一适当的修正，实际问题

就可以迎刃而解。

§ 0-3 物理量的表示及运算

物理化学是一门严格定量的科学，它经常用定量的公式来描述物理量间的关系，于是物理量的正确表示及运算就构成了本课程的重要组成部分。因此，正确地掌握物理量的严格表示法及其运算规则乃是学好物理化学课程的必要条件，也是训练学生严肃的科学精神的起码要求。为此，本书不仅全面地采用了我国的法定计量单位及有关量和单位的国家标准，而且也按照国际标准化组织(ISO)的建议，实行了物理量的正确表示法及其运算规则。

物理量的构成及运算规则 为了计量某类物理量，首先须在该类量中选定一个作为计量尺度的特殊物理量，然后再用此特殊物理量来量度该物理量，看看该物理量中含有若干个特殊物理量。这里作为量度尺度的特殊物理量，就是该物理量的计量单位^①。量和单位之比为数值，是纯数。因此，任何物理量皆等于数值乘以单位，即

$$\text{物理量} = \text{数值} \times \text{单位}$$

因此，在进行物理量的表示及运算时，必须注意以下几点：

1. 人们常用某特定符号 X 来代表某一指定的物理量，因此该特定符号 X 不同于数值，它既包括数值，又包括单位^②。

2. 在表示物理量定量关系的代数方程中，只允许量纲相同的、可以相互比较的同一类物理量或量的项用加、减号或相等号相联结。在国际单位制(SI)中，具有相同量纲的物理量或量的

① 计量单位常常简称为单位。单位与量纲的概念和定义是不同的，关于这方面的讨论，可参阅刘天和：《量的基本概念及量和单位的关系》，化学通报，1983，9，56~61。

② 基础学科中一般常用量的名称和符号，在我国和国际上都有统一的规定。见国家标准《量和单位》，中国标准出版社，1987；ISO标准手册2《计量单位》，中国标准出版社，1985。上述国家标准正在进行全面修订，不久将发布新版。

项,其SI单位也相同。

例 0.3.1 注意如下三种说法的正误:

(1) “1mol A和2mol B构成的混合物”(对)

(2) “ n_A mol A和 n_B mol B构成的混合物”(错)

(3) “A和B构成的混合物,其物质的量分别为 n_A 和 n_B ”(对)

因物理量 n 中已包括了单位,因此 n 后面不应再附以单位 mol,故说法(2)是错误的。

例 0.3.2 某混合物中物质B的物质的量为 n_B , H_2O 的物质的量为1mol,求该混合物中物质B的摩尔分数 x_B 。

解: $x_B = n_B / (1 + n_B)$ (错)

$$\begin{aligned} x_B &= n_B / \{n(H_2O) + n_B\} \\ &= n_B / (1\text{mol} + n_B) \end{aligned} \quad (\text{对})$$

(1 + n_B)中1为纯数, n_B 为有量纲的物理量,二者量纲不一致不能相加。

例 0.3.3 求边长2m的正方形面积 $\mathcal{A}$ 。

解: $\mathcal{A} = 2 \times 2 = 4\text{m}^2$ (错)

$$\mathcal{A} = 2\text{m} \times 2\text{m} = 4\text{m}^2 \quad (\text{对})$$

$$\mathcal{A} = (2 \times 2)\text{m}^2 = 4\text{m}^2 \quad (\text{对})$$

纯数 2×2 与物理量 4m^2 不能相等。

例 0.3.4 某物质的摩尔定压热容为

$$C_{p,m} = (5.8 + 75.5 \times 10^{-3}T - 17.9 \times 10^{-6}T^2) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{错})$$

$$\begin{aligned} C_{p,m} &= \{5.8 + 75.5 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 17.9 \\ &\quad \times 10^{-6}(T/\text{K})^2\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{对})$$

前者括号中各项的量纲不一致故不能相加或相减;后者 (T/K) 已化为纯数,括号中各项皆为纯数,纯数之间可以相加或相减。

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 \quad (\text{对})$$

式中,系数 a 、 b 、 c 皆为物理量,其SI单位分别为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 、 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$ 。热力学温度 T 的SI单位为K。因此,上式各相加项的单位相同,量纲相同,可以相加。

3. $\ln x$ 和 e^x 中的 x 为无量纲的纯数。

若 x 为有量纲的物理量, dx/x 必为无量纲量。 $dx/x = d\ln x$,

即 $d\ln x$ 为无量纲量。积分为无限多个连续微分之和,故 $\int d\ln x$ 必为无量纲量。

$$\int d\ln x = \ln x + C$$

式中, $\ln x$ 及 C 亦必为无量纲量。

$\ln x$ 既为无量纲量,令无量纲量 $y = \ln x$,写成指数形式为

$$e^y = x$$

e^y 无量纲,故 x 必为无量纲量。

x 本来为有量纲量,为何又似乎化为无量纲量?原因如下:

若 x 为有量纲量, $[x]$ 为 x 的单位,则 $x/[x]$ 为纯数。

$$\frac{dx}{x} = \frac{dx/[x]}{x/[x]} = d\ln \frac{x}{[x]} \quad (\text{各项为无量纲})$$

$$\int \ln \frac{x}{[x]} = \ln \frac{x}{[x]} + C \quad (\text{各项为无量纲})$$

故知 $\ln x$ 中的 x 实际应为纯数 $x/[x]$ 。

$$y = \ln(x/[x]), \text{ 即 } e^y = x/[x]$$

式中, $x/[x]$ 及 y 皆为无量纲的纯数。

因此,物理量 x 必先化为纯数 $x/[x]$ 才能取对数。例如,压力 p 的对数 $\ln p$ 的确切表示应为 $\ln(p/[p])$ 或 $\ln(p/\text{Pa})$,或 $\ln(p/p^\circ)$ 。 Pa 为压力的单位, p° 为标准压力。若写成 $\ln p$,则只是一种简化表示,应将 $\ln p$ 理解为 $\ln(p/[p])$ 。

4. 应该用纯数来作图或列表,故各物理量须除以相应的单位,以便化为纯数。例如 $p/\text{kPa} = 101.325$, $V_m/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = 22.414$ 等。又如液体的饱和蒸气压力 p 与热力学温度 T 的关系符合克-克方程

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

式中, $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为摩尔蒸发焓, R 为摩尔气体常数。为了强调对