



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



面向 21 世纪 课程 教材
Textbook Series for 21st Century

物理化学

第六版

上册

胡 英 主编

华东理工大学物理化学教研室 黑恩成 彭昌军 等编

高等教育出版社

014042600



“十二五”普通高等教育本科国家级

064
43-6
V1



面向 21 世纪 课程 教材
Textbook Series for 21st Century

物理化学

Wuli Huaxue

第六版

上册

胡 英 主编

华东理工大学物理化学教研室 黑恩成 彭昌军 等编



北航

C1729043

高等教育出版社·北京

064
43-6
V1

内容提要

本书为教育部“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,是在第五版的基础上进一步修订而成。全书有5篇共18章,分上、下两册出版。上册含平衡篇,包括物质的 pVT 关系和热性质、热力学定律和热力学基本方程、多组分系统的热力学、相平衡和化学平衡;速率篇,包括传递现象的基本原理和化学动力学。下册含结构篇,包括量子力学基础、化学键和分子间力的理论,以及波谱的基本原理;统计篇,包括独立子系统的统计热力学、相倚子系统的统计热力学,以及速率理论;扩展篇,包括界面现象、电解质溶液,电化学和胶体。每章最后有简史、结束语、思考题和习题。相关参考书、习题答案分别放在上、下两册书后面。附录放在上册,索引与中英文对照放在下册。本版还特意将那些扩大知识面的内容,为将来进一步学习做准备的内容,属于理论性较强的提高内容,添加“*”号,以便读者根据具体情况取舍。

本书可作为高等学校化学、化工类专业的教材,也可供相关专业选用和相应科研与工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学.上册/胡英主编;黑恩成等编.—6版.—北京:高等教育出版社,2014.5

ISBN 978-7-04-033950-5

I. ①物… II. ①胡…②黑… 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(2014)第 040348 号

策划编辑 翟 怡 责任编辑 沈晚晴 封面设计 杨立新 版式设计 余 杨
插图绘制 尹 莉 责任校对 陈 杨 责任印制 张福涛

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 北京市白帆印务有限公司
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 23.25
字 数 410 千字
插 页 1
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 1979 年 2 月第 1 版
2014 年 5 月第 6 版
印 次 2014 年 5 月第 1 次印刷
定 价 32.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 33950-00

第六版序

物理化学第五版自 2007 年出版以来,已经有了 6 年的实践,其间积累了不少需要修改补充的材料。近年来,由于双语教学的需要,正在完成物理化学英译本,在翻译的过程中,也采用了那些修改补充的内容。因此,就顺理成章地完成了第六版。

修改补充内容主要在下列几方面:

1. 对于每一章的“本章框架”进行整理,使之更为完整。
2. 内容的修改。例如:第 4 章 4.9 的沸点升高和凝固点降低的推导思路,增加了几个式子,可能更容易掌握。第 7 章 7.1.3(1)由反应机理建立复合反应的速率方程的实例 2,有一些争议,试图回应。第 9 章 9.5 态的叠加,9.9.3(3)对 ψ_{2p_x} 或 ψ_{2p_y} 的说明,修改后可能更为严谨。第 11 章 11.8.2 顺磁共振谱的图 11-20,原图不妥,已做订正。第 12 章 12.6.6 电子配分函数的式(12-63),增加了使用条件,更为全面。
3. 新知识添加,有利于学生跟踪时代。例如:反渗透、生物膜中的促进传递和上坡传递、量子纠缠、相关能、相对论效应、基组、化学轨道、原子力显微镜、密度泛函理论、负温度、粗粒化、场发射显微术、单个离子的活度、离子液体、膜电势等。这些有用的知识分别在有关章节简要提及。
4. 图表的出处,尽量补全。
5. 统计力学中有几个符号,做了较大的调整。第 12 章中,乘数 β 采用了 $\beta = 1/kT$,而在过去几版和国内的有些出版物中,多为 $\beta = -1/kT$ 。第 13 章中,正则配分函数符号采用 Q ,位形积分符号采用 Z ,与过去几版和国内的有些出版物正好相反。这样做是按多数统计力学文献。非常抱歉,希望特别注意。
6. 教材是一本主要参考书。各专业和老师可根据自己的特点,对内容加以选择取舍。但现在各校的实际情况区别很大,学生学习物理化学的时间参差不齐。为了更好地贯彻“少而精,博而通”的原则,便于选择,在第六版中,我们特将那些扩大知识面的内容,为将来进一步学习做准备的内容,属于理论性较强的

提高内容,或整节、或一节中的某一小段,在前面加“*”号,以示与最基本内容的区别。这些加“*”号的内容,可讲,可自学,可跳过。

本次修订由胡英、黑恩成、蔡钧、彭昌军、胡军、尚亚卓、陈启斌、邬时清等完成。

编者

2013年7月于华东理工大学

第五版序

1. 为什么要编写《物理化学》第五版

在高等教育出版社的支持下,我们已经于1999年出版了《物理化学》第四版,它的内容大致与国际趋势接轨。根据我国国情和近年来的实践,我们发现存在以下情况:

(1) 教材是主要参考书,教师自由选取其中部分内容进行课堂教学。但国内目前多数教师希望教材内容不要太多,以减轻学生阅读负担。

(2) 对于多数学生来说,学完考完后,大部分内容印象就淡薄了,能将精华的部分掌握就不错了。

这就促使我们编一个更为精要的教材,第五版可以说是一个精要版。它并不降低对学生的基本要求,而是从实际出发,进一步取其精华,提高质量。如果是少学时课程,在新的第五版的基础上删节更加容易。

2. 继续贯彻《物理化学》第四版编写时的一些基本原则

(1) 物理化学运用数学、物理学等基础科学的理论和实验方法,研究化学变化包括相变化和 pVT 变化中的平衡规律和速率规律,以及这些规律与物质微观结构的关系。

(2) 框架是联系众多具体内容的逻辑结构。学习一门学科,最重要的就是掌握它的框架。至于具体内容,由于时间有限,在一门课程中,我们往往只能学习其中少量精华的部分。但是有了框架,熟悉了典型的内容,以后通过长期的自学,就可以掌握广博而相互贯通的知识,并用来进行创造性的工作。

(3) 物理化学可分为三个层次,即宏观的层次、从微观到宏观的过渡层次以及微观的层次。每一个层次的理论方法均包含两个相对独立的部分,一个是普遍规律,一个是物质特性。物质特性通常由三种方法得到:一是实验测定;二是经验半经验方法;三是理论方法。如果采用理论方法研究物质特性,相应地由本层次进入下一个层次。

3. 编写《物理化学》第五版时努力做到以下几点

(1) 更好地体现“少而精,博而通”。教材的主干是最为精华的内容。同时要兼顾知识面,尽管许多内容只是点到为止。

(2) 篇幅比第四版减少约四分之一。

(3) 章、节的名称和第四版绝大部分相同。

(4) 加强“框架”的介绍。除绪论外,在每一章中,将原来第四版的“本章要求”和“本章框架”合并,改为“本章框架”,放在首页。还尽量在每一节的各段落前列出黑体小标题,以便学生不仅掌握大框架,还能弄清小脉络。这一点会有争议,可能认为这样做代替了学生的劳动。诚然,要是学生通过自学,自己总结出大框架小脉络,收获肯定很大。但是由于物理化学理论性很强,从现实来看,对绝大多数学生,这样要求太高了。对于在各段落前列出黑体小标题,经过试点班的实践,学生反映良好。

(5) 在“基本要求”上,对于那些重要的关键的内容,要求“理解”和“掌握”,而对于那些扩大知识面的或为将来进一步学习做准备的内容,则仅要求“了解”和“知道”。

(6) 尽量减少推导。除少数外,可陈述其思路,然后直接得出结果。

(7) 有些扩展性内容,作为框架的构成部分应该存在,可用简介来处理。有些理论性较强的内容,已属提高要求,可用概要来代替。跟踪时代的新内容应尽量保留,以便学生扩大视野。

(8) 已发现的《物理化学》第四版中的错误或不完善之处要更正。有生动的新鲜内容仍要补充。

(9) 科学发展的历史能给我们以智慧的启迪。在每章中,发展简史有所增强,位置在每章最后的结束语之前,是因为学了基本内容后再看简史,可能更有助于理解。

(10) 思考题有所更新。习题适当减少。

(11) 参考书目在全书最后集中介绍。分三个部分:Ⅰ. 参考教材,列入《物理化学》第四版和其他中外教材,它们各有特色,可取长补短。Ⅱ. 已出版的《物理化学参考》是直接针对本书的参考书,共有 53 个专题,这里写出它们的题目。Ⅲ. 每一章的参考书,供更广泛地学习。

4. 配套教材

《物理化学教学与学习指南》中有解题方法、思考题和习题解答。另外,还有《物理化学电子教材》。它们将相应配套出版。

《物理化学》第五版仍由胡英执笔主编,物理化学教研室举室投入。其中吕瑞东对整个书稿进行字斟句酌,提出重要修改润色意见;刘国杰等参加编写;黑恩成具体负责全面的出版工作。全书承蒙北京大学高盘良教授审阅,并提出不少修改建议;试点班同学也反映了一些中肯意见;这些都在定稿时采纳。

衷心希望我们的工作能为繁荣我国高等教育事业做出一定的贡献。

《物理化学》第五版编者识

2007 年 6 月

目录

绪论	1
关于物理量、单位和符号的几点说明	6
物理量符号表	8

平 衡 篇

第 1 章 物质的 pVT 关系和热性质	13
本章框架	13
1.1 引言	14
1.2 系统的状态和状态函数	15
I. 物质的 pVT 关系和相变现象	17
1.3 流体的状态图, 气液相变和临界现象	17
1.4 包括流体相和固相的状态图和相图	23
1.5 范德华方程	28
1.6 普遍化计算和对应状态原理	31
1.7 维里方程	35
II. 物质的热性质	36
1.8 热力学第一定律	36
1.9 标准热容	39
1.10 标准相变焓	42
1.11 标准生成焓和标准燃烧焓	44
1.12 标准熵	47
1.13 热性质数据的来源	48
简史	49
结束语	51
思考题	51
习题	53
第 2 章 热力学定律和热力学基本方程	56
本章框架	56
2.1 引言	57

I. 热力学基本原理	59
2.2 热力学第二定律	59
2.3 卡诺循环与卡诺定理	61
2.4 克劳修斯不等式和可逆性判据	63
2.5 熵与熵增原理	65
2.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	69
2.7 热力学基本方程	70
II. 各类过程中热力学函数的变化	75
2.8 pVT 变化中热力学函数的变化	75
2.9 焦耳-汤姆逊效应	83
2.10 相变化中热力学函数的变化	85
2.11 热力学第三定律	88
2.12 化学反应中热力学函数的变化	92
III. 两类主要任务	95
2.13 过程的方向和限度	95
2.14 单元系统的相平衡, 克拉佩龙-克劳修斯方程	97
* 2.15 能量的有效利用	100
简史	103
结束语	105
思考题	107
习题	109
第3章 多组分系统的热力学, 逸度和活度	112
本章框架	112
3.1 引言	113
I. 多组分系统的热力学	115
3.2 偏摩尔量	115
3.3 化学势与热力学基本方程	120
3.4 平衡条件	122
3.5 相律	125
II. 逸度、活度和混合性质	128
3.6 化学势与逸度	129
3.7 逸度和逸度因子的求取	131
3.8 拉乌尔定律和亨利定律	132
3.9 理想混合物和理想稀溶液	134

3.10 化学势与活度(1)	136
3.11 活度和活度因子的求取	139
3.12 化学势与活度(2)	140
* 3.13 混合性质与超额函数	144
简史	145
结束语	145
思考题	146
习题	147
第4章 相平衡	150
本章框架	150
4.1 引言	151
I. 多组分系统的相图	151
4.2 两组分系统的气液平衡	151
* 4.3 两组分系统的高压气液平衡	160
4.4 两组分系统的气液液平衡	162
4.5 两组分系统的液固平衡	168
4.6 三组分系统的液液平衡	176
* 4.7 三组分系统的液固平衡	180
II. 相平衡热力学	182
4.8 相平衡计算	182
* 4.9 稀溶液的依数性	183
* 4.10 高级相变	187
简史	189
结束语	190
思考题	190
习题	192
第5章 化学平衡	195
本章框架	195
5.1 引言	196
I. 各类平衡常数及其应用	196
5.2 标准平衡常数	196
5.3 气相化学反应的平衡常数	198
5.4 凝聚相化学反应的平衡常数	203
5.5 多相反应的平衡常数	205

5.6 化学反应的方向和限度,等温方程	206
* 5.7 同时平衡	210
II. 平衡常数的计算	213
5.8 温度对平衡常数的影响	213
5.9 由热性质数据计算平衡常数	214
简史	216
结束语	217
思考题	218
习题	219

速 率 篇

第6章 传递现象	223
本章框架	223
6.1 引言	224
I. 传递现象的基本原理	226
6.2 费克定律、傅里叶定律和牛顿定律	226
6.3 恒稳与非恒稳态传递过程	229
* 6.4 布朗运动	231
6.5 热扩散和达福尔效应	233
II. 不可逆过程热力学	234
6.6 不可逆过程的熵产生率	234
* 6.7 线性唯象关系和昂色格倒易关系	235
III. 传递性质	238
6.8 传递性质的实验测定	238
6.9 传递性质的理论和半经验方法	238
简史	239
结束语	240
思考题	241
习题	242
第7章 化学动力学	243
本章框架	243
7.1 引言	244
I. 化学动力学基本原理	246
7.2 化学反应的速率	246

7.3 反应速率方程	247
7.4 反应速率方程的积分形式	249
7.5 对峙反应	255
7.6 连串反应	259
7.7 平行反应	261
7.8 温度对反应速率的影响	263
II. 动力学特性参数	266
7.9 动力学实验方法	266
7.10 动力学实验数据的处理	267
7.11 快速反应的实验方法	272
* 7.12 半经验方法	273
III. 反应机理	275
7.13 反应机理与速率方程	275
7.14 单分子反应	280
* 7.15 微观可逆性原理和精细平衡原理	282
简史	284
结束语	285
思考题	286
习题	287
第8章 各类反应的动力学	292
本章框架	292
8.1 引言	293
8.2 溶液中的化学反应	293
* 8.3 扩散与化学反应	297
* 8.4 聚合反应	298
8.5 燃烧与爆炸	302
8.6 均相催化反应	305
* 8.7 酶催化反应	308
8.8 光化学反应	310
* 8.9 连续式反应器	313
* 8.10 化学振荡与混沌	316
简史	320
结束语	321
思考题	321

习题	322
附录	324
附录 1 部分元素的相对原子质量	324
附录 2 部分基本物理常数(物理常量)	325
附录 3 临界参数	326
附录 4 各种气体自 25℃ 至某温度的平均摩尔定压热容	328
附录 5 热力学数据表	329
参考书	348
习题答案	354

绪论

物理化学是化学科学中的一个学科。19 世纪,热化学、电化学、化学动力学和胶体的研究有了很大的发展。1887 年,德国的奥斯特瓦尔德(Ostwald W)和荷兰的范特霍夫(van't Hoff J H)一起创办了《物理化学杂志》(Zeitschrift für Physikalische Chemie),被认为是学科形成的标志。范特霍夫由于发现化学动力学定律和溶液的渗透压,1901 年获首次颁发的诺贝尔化学奖。奥斯特瓦尔德由于在催化方面的工作,以及对化学平衡和反应速率基本原理的研究,获得 1909 年诺贝尔化学奖。物理化学运用物理学、数学等基础科学的理论和实验方法,研究化学变化包括相变化和 pVT 变化中的平衡和速率的规律,以及这些规律与物质微观结构的关系。它是化学科学的理论基础。

物理化学研究的**平衡规律**指的是:当系统的一个平衡态由于条件改动而变为另一个平衡态时,能量、体积和各物质的数量变化的规律。物理化学研究的**速率规律**指的是:热量、动量和物质的传递以及化学反应中各物质的数量随时间变化的规律。对于化学来说,研究各种化学物质和材料的制备、性能,以及它们与物质微观结构的关系是一条主线。平衡和速率则是制备和性能研究中最基本的问题。对于化工包括冶金、轻工来说,有利的平衡和速率是实现化学物质和材料的大规模生产的前提。前者决定理论的产率,后者决定实际的产量。

物理化学可分为三个层次,即宏观的层次、从微观到宏观的过渡层次,以及微观的层次。每一个层次的理论方法均包含两个相对独立的部分,一个是普遍规律,一个是物质特性。参见图 0-1 和图 0-2,它们分别针对平衡规律和速率规律。

对于**宏观的层次**,平衡的普遍规律由化学热力学提供,速率的普遍规律由传递现象原理和化学动力学提供。它们表现为具有普遍意义的数学方程,可由一种宏观性质计算另一种宏观性质,或计算宏观性质随时间的变化。在应用这些普遍规律来解决平衡和速率问题时,必须输入宏观的物质特性。对于平衡,主要是:物质的 pVT 关系;热性质,如热容、相变焓、生成焓和熵;非理想性,如逸度、活度和超额函数;界面性质,如界面张力和铺展压;电极性质,如标准电极电势等。对于速率,主要是:传递性质,如导热系数、黏度和扩散系数;反应性质,如反应级数、指前因子和活化能等。宏观的物质特性通常由三种方法得到:一是实验测定,它是最基本的,如密度测量、量热、相平衡和化学平衡测定、电化学测定、动力

学测定等;二是经验半经验方法,如半经验状态方程、基团加和法、同系线性规律等;三是理论方法。如果采用理论方法研究宏观的物质特性,相应地进入下面一个层次,即从微观到宏观的过渡层次。应该注意,宏观的物质特性不能单纯从宏观层次的普遍规律得到。

对于从微观到宏观的过渡层次,平衡和速率的普遍规律由统计力学提供。统计力学是联系微观性质与宏观性质的桥梁,其中联系微观性质与宏观平衡性质的部分又称为统计热力学。普遍规律也表现为具有普遍意义的数学方程,可由微观性质计算宏观性质。在应用统计力学时,必须输入微观的物质特性。主要是:分子结构和分子能级,包括平动能级、转动能级、振动能级和电子能级;分子间力,包括色散力、诱导力、偶极力及氢键等。对于速率,还要包括由分子能级和分子间力所决定的反应系统的位能面。这些微观的物质特性也由三种方法得到:一是实验测定,如波谱测量、分子束实验等;二是经验半经验方法,如量子化学的 MNDO 方法和分子力学方法等;三是理论方法。同样,如果采用理论方法研究微观的物质特性,将进入再下面一个层次,即微观层次。微观的物质特性不能单纯从统计力学得到。应该指出,统计力学除了能与微观的物质特性相结合,给出宏观的物质特性外,可以导出化学热力学、传递动力学、化学动力学的基本定律和基本方程,见图 0-1 和图 0-2 的实线弯箭头。从这个意义上说,统计力学在理论上更进了一步,它给出了宏观普遍规律的微观本质。

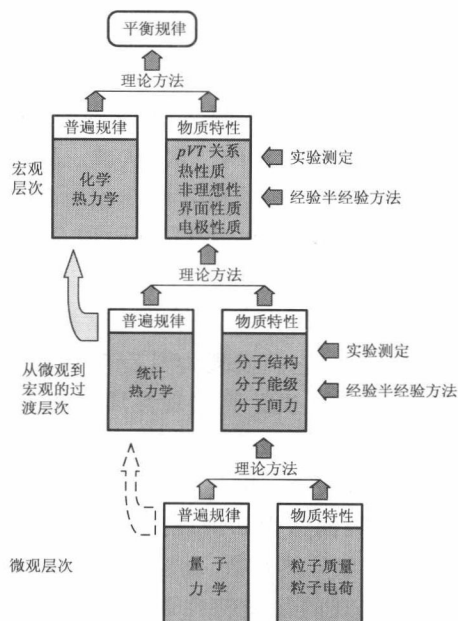


图 0-1 研究平衡规律的框架

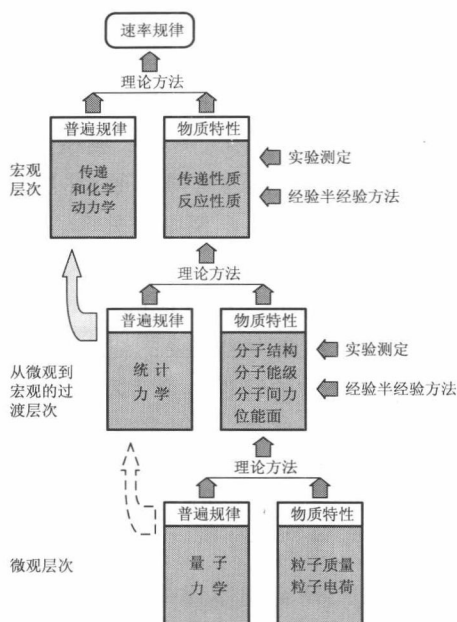


图 0-2 研究速率规律的框架

对于微观的层次,普遍规律由量子力学提供。量子力学描述微观粒子运动的规律。它由一些微观粒子如原子核和电子的质量和电荷,以及由之导出的谐振子和刚性转子的振动频率、转动惯量等出发,原则上可以得到分子结构、分子能级、分子间力和位能面等微观的物质特性。不言而喻,这些微观粒子的质量和电荷也就是这一层次所需要的物质的最基本的特性。至于是否可以由量子力学导出统计力学的基本方程,理论上是合理的,实际上并没有得到解决,所以在图 0-1 和图 0-2 中用虚线弯箭头。在物理化学中,这一层次通常称为量子化学,或更广泛地称为结构化学。

由以上介绍可知,物理化学中不同层次的普遍规律建筑在热力学、统计力学和量子力学等物理学科的基础之上,这就是为什么在化学前面冠以物理二字的原因。由以上介绍还可知,在各层次中我们遇到三种不同的方法。其中实验方法将在化学实验课程中学习,在本书中则主要介绍理论方法,也要介绍一些经验半经验方法。后者的重要性一方面在于理论方法尚不完善,或正在发展之中,而在实际工作中,经验半经验方法往往得到更广泛的应用;另一方面,经验半经验的假设和模型也带有理论的性质,而且往往是形成更正确理论的先导。

由图 0-1 和图 0-2 所展示的三个层次的相互关系,也就是整个物理化学的框架。以后学习每一章时,还要介绍每一章的框架,特别是如何从实验得到经

验方程,再抽象出假设和模型,最后上升为理论的过程,以及理论如何应用。框架是联系众多具体内容的逻辑结构,学习一门学科,最重要的就是掌握它的框架。至于具体内容,由于时间有限,在一门课程中,往往只能学习其中少量最精华的部分,这就是少而精。但是有了框架,熟悉了典型的内容,以后通过长期的自学,就可以掌握广博而贯通的知识,达到博而通,并用来进行创造性的工作。简言之,提倡“少而精,博而通”的原则,框架则是关键。

全书分为5篇共18章。

第1篇平衡篇共5章,介绍研究平衡规律的宏观层次理论方法。其中第1章物质的 pVT 关系和热性质,介绍两类最重要的纯物质平衡特性;第3章中的逸度和活度部分,则主要介绍混合物的特性。第2章热力学定律和热力学基本方程、第3章中的多组分系统热力学部分,介绍宏观层次的普遍规律,即化学热力学。第4章相平衡,包括相图和计算,第5章化学平衡,则是两个主要应用。这样的编排是希望将普遍规律与物质特性清晰地区分。在下面各章中,就不再这样刻意划分了。

第2篇速率篇共3章,介绍研究速率规律的宏观层次理论方法。其中第6章传递现象、第7章化学动力学,综合讨论宏观层次速率的普遍规律和有关的物质速率特性,也初步介绍一些有关反应速率理论的内容。第8章各类反应的动力学,是更具体的应用。

第3篇结构篇共3章,介绍微观层次的理论方法。具体包括第9章量子力学基础、第10章化学键和分子间力的理论以及第11章波谱的原理。在输入微观粒子的质量和电荷后,所得到的微观特性如分子结构、平动能级、转动能级、振动能级、电子能级、分子间力和位能面等,正是下面讨论从微观到宏观的过渡层次的理论方法时,所必须结合的微观的物质特性。

第4篇统计篇共3章,介绍从微观到宏观的过渡层次的理论方法。其中第12章独立子系统的统计热力学、第13章相倚子系统的统计热力学,从理论上分别研究标准态热性质,以及 pVT 关系和非理想性。第14章速率理论,则利用统计力学原理从理论上研究传递性质和反应速率性质。第12章中有微观的物质特性的简要介绍,跳过结构篇学习也无大碍。

第5篇扩展篇共4章,对研究对象做进一步的扩展。我们所研究的系统,不仅有均相的,也有多相的以至胶体分散系统。我们所说的相,不仅指气相、液相和固相,也包括界面相和亚稳相。我们所说的反应,不仅指一般的均相反应和多相反应,也包括界面反应,涉及生物活性物质的反应,以及有电、光、声等外场参与的反应。本篇中的第15章界面现象、第16章电解质溶液、第17章电化学、第18章胶体系统,就是针对这些特殊的系统。它们的内容原则上也可以分散到以