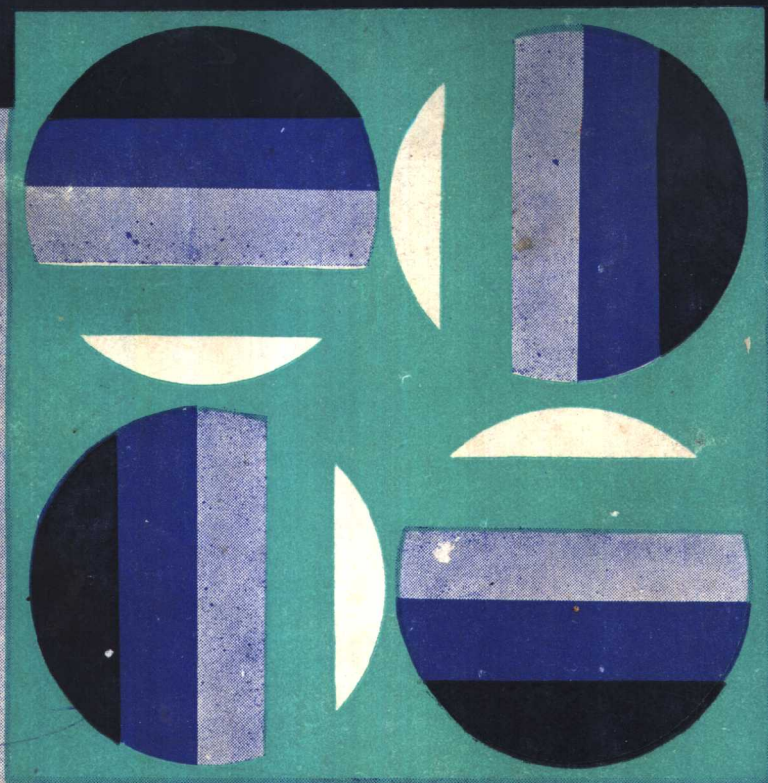


WULI
HUA XUE
JIAOCHENG

物理化学教程上



湖南教育出版社

0 64
37
:1

姚允斌 朱志昂 编

物理化学教程

上 册

湖南教育出版社

《物理化学教程》上册

姚允斌 朱志昂

责任编辑：姚 莎

湖南教育出版社出版（长沙市展览馆路14号）
湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

1984年4月第1版第1次印刷

字数：490,000 印张：20 印数：1—3,600

统一书号：7284·324 定价：2.55元

前 言

本书系根据作者在南开大学化学系讲授物理化学和统计热力学时，在参阅了国外近几年出版的物理化学教本以后，结合目前国内学生学习情况所编的讲义经修改和补充而成。

作者编写本书的指导思想是，结合目前我国学生的学习情况，适当充实和提高教材中的理论内容，让学生在学完这门课后，对重要的基本概念和基本理论公式有一个完整、确切和比较透彻的了解；有助于他们在以后的实际工作中能举一反三地分析问题和解决问题，对进一步深造也有比较扎实的理论基础。

本书的编写体系不同于目前国内已出版的物理化学教本，本书是在不包括物质结构内容的情况下，分为两大部分内容编写而成的。第一部分的内容是关于物质的平衡性质，第二部分的内容是关于物质变化的动力学。全书共十三章，分上、下两册出版；上册包括第一部分内容中的气体、热力学第一定律、热力学第二定律、热力学函数的规定值、统计力学基本原理和溶液（包含电解质溶液）共六章；下册包括第一部分内容中的相平衡、化学平衡、电化学平衡、表面现象和第二部分内容中的输运过程、化学动力学、反应速率理论共七章。“热化学”不另行设章节，其中有关的重要内容按理论体系的要求，分别编入相应的章节中。将“电化学”一章的内容分成四部分，即电解质溶液、电化学平衡、电导和电极反应分别编入相应的章节中。增添了“热力学函数的规定值”一章，系统地讨论热力学函数规定值的含义及热力学函数

表的制订。此外,增添了许多统计力学和动力学的内容,这些内容和某些小字体部分内容可根据现行教学大纲规定和具体教学情况作适当删减,余下可作为学生的课外参考读物或专业选修课教材。

本书的特点是,整个理论体系的脉络清晰,宏观理论和微观理论并重,但由于未包含物质结构内容,两者融合不够;内容起点较低,层次分明,条理清楚,对基本概念和基本理论公式叙述得比较透彻完整,尤其对一些容易引起误解和疑难之处都作了详尽的说明。由于物理化学中的许多重要概念的形成和基本理论公式的出现都经过大量实验和曲折推理,以及冗长的数学推导处理始能获得,目前多数学生还不习惯于从前提以最短的跳跃方式达到最后结果,而习惯于步步为营,交待来龙去脉后得出结论。这样做可以避免发生错误和误解,对初学者利多害少。在本书的每章后为读者安排了一定数量的习题,有些对初学者来说是较难的,必须在彻底弄懂基本概念和基本公式,经过深思熟虑之后才能作出正确的解答。这些习题都可以引导初学者去钻研物理化学的基本原理,学深学透,克服似懂非懂的缺点。

作者在编写本书时主要参阅了下列近年来国外出版的物理化学教本:

1. Ira N. Levine: Physical Chemistry(1978)
2. V. Fried, H. F. Hamerka and Uldis Blukis: Physical Chemistry(1977)
3. P. W. Atkins: Physical Chemistry(1978)
4. W. J. Moore: Physical Chemistry(1976)
5. R. S. Berry, S. A. Rice and J. Ross: Physical Chemistry(1980)
6. M. H. Everdell: Statistical Thermodynamics and its Chemical Applications(1975)

本书在正式出版前,曾以油印讲义形式在国内各兄弟院校之

间交流过，收到了不少老师的建设性意见，其中特别是南京师范学院化学系赵善成教授提出了许多宝贵意见和建议，作者深表感激。在编写本书第二部分内容时，作者经常请教南开大学化学系赵学庄教授，得到有益的帮助；南开大学化学系解涛讲师绘制了书中一部分插图，在这里一并表示衷心的感谢。

限于编者的水平，书中错误和不当之处在所难免，希望读者时指出，以便再版时修正和提高。

姚允斌 朱志昂

1983年12月

目 录

第一部分 平衡：热力学和统计力学	(1)
第一章 气体	(3)
一、理想气体	(3)
§ 1—1 波义尔定律	(4)
§ 1—2 盖·吕萨克定律	(6)
§ 1—3 亚佛加德罗定律	(8)
§ 1—4 理想气体状态方程式	(10)
§ 1—5 气体常数	(11)
§ 1—6 混合理想气体定律	(15)
二、实际气体	(18)
§ 1—7 实际气体与Boyle定律的偏差	(18)
§ 1—8 实际气体状态方程式	(20)
§ 1—9 实际气体等温线	(26)
§ 1—10 临界状态	(28)
§ 1—11 对比状态定律	(31)
§ 1—12 其他状态方程式	(33)
三、气体分子运动论	(36)
§ 1—13 理想气体的压力	(37)
§ 1—14 温度	(43)
§ 1—15 理想气体分子速度的分布	(45)

§ 1—16 最可几速度、平均速度和方均根速度·····	(52)
§ 1—17 气体分子的能量分布·····	(55)
§ 1—18 气压公式·····	(56)
§ 1—19 分子与器壁碰撞和隙流·····	(58)
§ 1—20 分子间碰撞和平均自由程·····	(60)
第二章 热力学第一定律 ·····	(67)
§ 2—1 引言·····	(67)
§ 2—2 热力学术语和某些基本概念·····	(69)
§ 2—3 温度·····	(94)
§ 2—4 热力学第一定律·····	(99)
§ 2—5 内能的改变与体系的某些性质改变的关系·····	(104)
§ 2—6 恒容下体系状态的变化——恒容过程·····	(105)
§ 2—7 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 的测定——Joule 实验·····	(106)
§ 2—8 恒压下体系状态的变化——恒压过程·····	(110)
§ 2—9 C_P 与 C_V 的关系·····	(114)
§ 2—10 $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ 的测定——Joule-Thomson 实验·····	(117)
§ 2—11 等焓线和转换曲线·····	(122)
§ 2—12 绝热体系的状态变化——绝热过程·····	(125)
§ 2—13 热力学第一定律的某些物理量的计算·····	(132)
第三章 热力学第二定律 ·····	(146)
§ 3—1 引言·····	(146)
§ 3—2 自发过程·····	(147)
§ 3—3 卡诺循环·····	(151)
§ 3—4 热力学第二定律·····	(157)
§ 3—5 热力学温标·····	(161)
§ 3—6 熵函数·····	(165)

§ 3—7	Clausius 不等式	(169)
§ 3—8	熵变的计算	(171)
§ 3—9	熵增加原理	(179)
§ 3—10	熵产生原理	(187)
§ 3—11	非平衡态体系的热力学性质	(191)
§ 3—12	功函和自由能	(194)
§ 3—13	恒定组成封闭体系的热力学关系式	(201)
§ 3—14	化学势	(214)
§ 3—15	热力学平衡条件	(220)
§ 3—16	气体的化学势	(227)
第四章	热力学函数的规定值	(248)
§ 4—1	标准态	(248)
§ 4—2	规定焓	(249)
§ 4—3	反应热	(254)
§ 4—4	自键焓估算生成热	(261)
§ 4—5	反应热与温度的关系	(268)
§ 4—6	规定熵——热力学第三定律	(271)
§ 4—7	规定自由能	(280)
第五章	统计力学基本原理	(290)
§ 5—1	引言	(290)
§ 5—2	预备知识	(294)
§ 5—3	近独立粒子体系的统计规律性	(307)
§ 5—4	近独立粒子体系的热力学性质	(342)
§ 5—5	近独立非定域分子配分函数	(351)
§ 5—6	理想气体	(381)
§ 5—7	正则系综	(387)
§ 5—8	巨正则系综	(402)
§ 5—9	热力学定律的统计力学解释	(414)

§ 5—10 晶体统计力学·····	(429)
§ 5—11 实际气体统计力学·····	(440)
第六章 溶液 ·····	(462)
§ 6—1 溶液组成表示法·····	(462)
§ 6—2 偏摩尔量·····	(465)
§ 6—3 Gibbs-Duhem公式·····	(469)
§ 6—4 混合过程的热力学——溶解热·····	(471)
§ 6—5 理想溶液·····	(480)
§ 6—6 理想稀溶液·····	(485)
§ 6—7 非理想溶液·····	(497)
§ 6—8 电解质溶液·····	(506)
§ 6—9 Debye-Hückel极限定律·····	(514)
§ 6—10 溶液中组分的热力学函数的规定值·····	(517)
§ 6—11 溶液的依数性·····	(526)
§ 6—12 超额函数·····	(536)
§ 6—13 溶液统计力学·····	(538)
附录 ·····	(573)
一、国际单位制·····	(573)
二、常用物理常数·····	(576)
三、一些物质的热力学函数·····	(577)
四、标准电极电位(25℃)·····	(594)
五、国际原子量表·····	(599)
六、GB3102.8—82 物理化学和分子物理学的量和 单位·····	(603)

第一部分 平衡：热力学和统计力学

EQUILIBRIUM: THERMODYNAMICS AND STATISTICAL MECHANICS

物理化学作为一门学科的分支在理论上的三大研究领域是：
(1) 物质的结构，(2) 物质的平衡性质和(3) 物质变化的动力学。
它们的基础理论分别是量子力学、热力学和统计力学，以及动力学理论。

从研究物质的微观体系的结构知道，要完全确切地描述物质体系的状态需要应用量子力学，通过解很多粒子的 Schrödinger 方程，可以得出物质状态的详细描述（包含波函数和能级）。但是，事实上这种方法只适用于含少数粒子（或自由度）的体系。对于氢原子来说，它只含有两个粒子（质子和电子），我们可以用量子力学方法准确地来处理。对于氢分子，就比较困难些了，但还可以得到接近准确的求解。对于较大的原子或分子，必须依靠近似方法来处理。多于一个分子的体系，例如两个互相作用的氦原子所组成的体系，我们就只能用比较近似的方法来处理了。对于含一摩尔氦原子的体系，从宏观角度来说，这样一个数量的体系不算太大，它在一大气压和室温下只约占24升体积，质量也只有40克，但是其中所含的氦原子数就有大约 6×10^{23} 个。每个氦原子含

一个原子核和18个电子，即使不考虑电子，将每个氩原子视作一个质点 (mass point)，也将有 1.8×10^{24} 个平动自由度。对于这么众多的粒子，是无法求解 Schrödinger 方程的。因此，我们无法知道含大量粒子体系内的所有粒子的详细情况，即体系的微观状态。

物质体系的一切宏观性质（例如，温度、压力等）皆为其微观状态所决定，虽然我们没有这种微观状态的详细知识，我们可以采取相反的方法，即用物质的宏观性质来描述其状态，这种方法称为热力学方法。用热力学方法来描述物质体系的状态，此状态称为**热力学状态** (thermodynamic state)。这就是说，我们不用物质体系中各个粒子的微观性质（例如，原子间距离、作用力大小等），而用物质体系的宏观性质来描述其状态。应用热力学方法来描述物质体系的状态及其变化，不需要物质内部的结构知识，这固然省事，但只知其然，不知其所以然，这是热力学方法的特点。

如上所述，量子力学无法应付含大量粒子的宏观体系，而热力学又不能说明“为什么”，幸而统计力学能弥补这些缺点。统计力学是一门专门研究包含大量粒子的体系的科学，它应用“分布”和“几率”的概念，将微观性质和宏观性质联系起来。因此，统计力学是一门在热力学和量子力学之间起桥梁作用的科学。

物质体系的宏观性质可分为两大类，即平衡态性质和非平衡态性质。在一个孤立体系中，平衡态性质与时间无关。在非平衡态体系中，宏观性质随时间而变，其中发生不可逆的单向进行的变化过程，例如热传导、扩散和化学反应等。应用热力学和统计力学来研究物质的平衡态宏观性质，这是本书第一部分中所要叙述的内容。开始几章（第五章以前）先介绍热力学定律和统计力学原理，以及它们的一些简单应用；然后（第六至十章）应用这两个基础理论来讨论各类宏观物质体系的某些特殊性质及其变化规律。

第一章 气 体

Gases

物质的聚集状态主要可以分为三类：气态、液态和固态。气态的特征是其所占体积对温度和压力的变化非常敏感，没有固定的形状，能够充满整个容器。液态与气态相似，也没有固定的形状，其形状依容器而定；但与气态不同，它有一定的表面，能使之限制在它所占空间的范围内；正是这个表面，造成了液体的许多特性。固态与液态、气态相比，有显著不同，它本身就有个确定的形状，其体积随温度和压力的改变没有明显的变化。气态在这三类聚集状态中比较而言，有着最简单的定量描述。我们首先讨论气体的目的在于：（1）通过我们对周围宏观物质的研究，从获得的实验结果，得出一般规律或定律；（2）建立微观分子模型；（3）对观察到的宏观现象作出微观本质的解释。除此以外，也为学习热力学和统计力学理论，提供一个简单而易懂的物质体系。

一、理想气体

Ideal Gases

理想气体是指分子间无相互作用力，分子的体积可视为零的气体。在高温低压下，任何实际气体的行为都很接近于理想气体的行为。这里，我们从三个经验定律（即波义尔定律、盖·吕萨

克定律和亚佛加德罗定律) 来导出理想气体状态方程式, 它是一切气体在压力趋于零时的最简单的定量描述。

§ 1—1 波义尔定律 Boyle's Law

早在1662年, 英国人 Robert Boyle 用图1—1所示的装置做了一系列压力对一定量空气体积的影响实验。通过U形玻璃管的开口一端加入少量汞, 将一定量空气封闭在闭口一端。由开口端加入不同量的汞, 然后测定空气体积的变化。表1—1列出Boyle当时所测得的结果之一部分。表中 L_{air} 代表闭口端含空气的管的长度 (单位是任意的), L_{Hg} 代表两管中汞面高度之差 (单位是英寸) (1大气压 = $29\frac{1}{8}$ 英寸汞柱)。

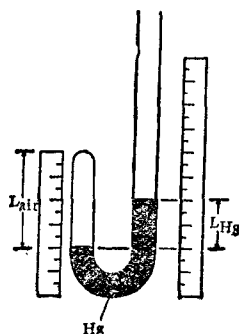


图1—1 测定气体压力和体积的关系的装置

由表1—1中所列数据可知, 空气上所施的压力增加, 气体的体积就减小。以后的许多实验表明, 不但空气, 而且许多气体都有这种行为。一定量气体的体积与其压力成反比的关系必须建立在气体的温度维持不变的条件下。现在可将Boyle定律表述为: 在恒定温度下, 一定量气体的体积与其压力成反比。用数学公式表示, 即

$$PV = K \quad (\text{温度和质量恒定}) \quad (1-1)$$

式中 P 代表气体的压力, V 代表一定量气体的体积, K 代表比例常数。说明Boyle定律的在温度不变情况下所得的 $P \sim V$ 数据, 通常

表1—1

空气的压力和体积的关系*

L_{air} 任意单位	L_{Hg} 英 寸	$L_{\text{Hg}} + 29\frac{1}{8}$ 英 寸	$(L_{\text{Hg}} + 29\frac{1}{8})L_{\text{air}}$
12	0	$29\frac{2}{16}$	349
10	$6\frac{3}{16}$	$35\frac{5}{16}$	353
8	$15\frac{1}{16}$	$44\frac{3}{16}$	353
6	$29\frac{11}{16}$	$58\frac{13}{16}$	353
4	$58\frac{2}{16}$	$87\frac{4}{16}$	349
3	$88\frac{7}{16}$	$117\frac{9}{16}$	353

* 摘自G.M.Barrow, Physical Chemistry, p.3 (1979)

用 P 对 V 作图来表示。图1—2表示所得的曲线，称为等温线 (isotherm)。根据Boyle定律，在恒定温度下，一定量气体的压力和体积可以改变，但其 PV 乘积始终保持不变。因此，Boyle 定律有时

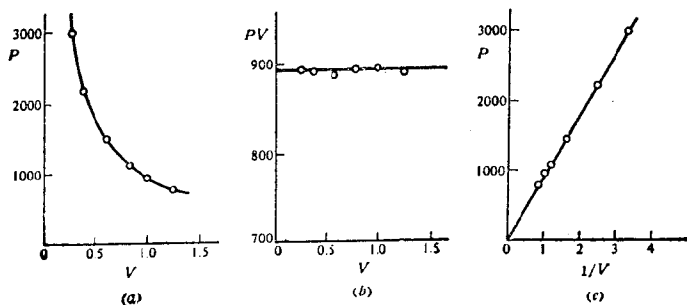


图1—2 服从Boyle定律的气体等温线

用数学式表示如下：

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = P_3 V_3 = \cdots P_i V_i = K \quad (1-2)$$

后来的更广泛和更精确的实验表明，气体只能在低压情况下才服从Boyle定律。压力愈低，服从的程度愈好，压力趋于零，服从的程度最好。

§ 1—2 盖·吕萨克定律 Gay-Lussac's Law

由于温度的概念远比压力的概念更难以确定（关于温度的概念见第二章 § 2—3），所以Boyle定律确立以后，经过一百多年才发现气体体积与温度的定量关系。

法国人Joseph Gay-Lussac 从1802年到1808年首先详细地作了在压力不变情况下，气体体积与温度变化的实验。他用 N_2 、 O_2 、 H_2 等作为实验气体，发现不同气体都表现出体积 V 与温度 t 的相同依赖关系。其实验结果可以用数学公式来表示。我们假定 V 与 t 成线性关系，依此来确定气体的温标。如果用 V_0 代表 $t = 0^\circ C$ 时的气体体积，则

$$V = V_0 (1 + \alpha_0 t) \quad (\text{压力和质量恒定}) \quad (1-3)$$

式中 α_0 称为气体的恒压热膨胀系数。Gay-Lussac 当时测得的 α_0

$$= \frac{1}{267}, \text{ 以后经过精密的实验测定, 确定为 } 1/\alpha_0 = 273.15$$

$\pm 0.02^\circ C$ 。因此，

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right) \quad (1-4)$$

(1—3)或(1—4)式是Gay-Lussac定律的数学表示式，则Gay-

Lussac 定律可表述为：在恒定压力下，温度每升高 $1^\circ C$ ，一定量

气体的体积膨胀其 0°C 时的体积的 $1/273.15$ 。

说明Gay-Lussac定律的在压力不变情况下所得的 $V \sim t$ 数据，通常用 V 对 t 作图来表示。图1—3表示所得的直线，称为等压线(isobar)。将所有不同压力下的等压线外推至 $V=0$ 处，几乎都落在温度大约为 -273.15°C 处。不同压力下的等压线的斜率都等于

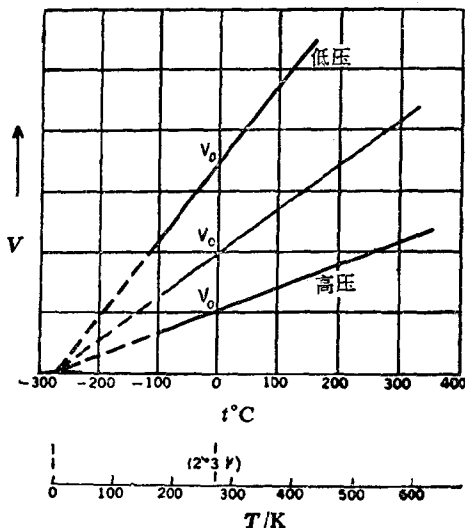


图1—3 不同恒定压力下，一定量气体的体积与温度的关系。

所有等压线的斜率都等于 $V_0/273.15$ 。

$V_0/273.15$ 。如果用 $V=0$ 时的温度（即 -273.15°C ）作为零度，并保持每度大小一样来确定一个新温标，称为绝对温标，则绝对温标的温度 T （即绝对温度）与摄氏温度 t 的关系是

$$T = t + 273.15$$

因此，(1—4)式可写成：

$$V = \frac{V_0}{273.15} (273.15 + t) = \frac{V_0}{T_0} \times T$$

$$\text{或} \quad V/T = K \quad (\text{压力和质量恒定}) \quad (1-5)$$