

武汉大学本科生系列教材

物理化学

热力学·相平衡·统计热力学

汪存信 宋昭华 屈松生 编



武汉大学出版社

437475

高等学校教材

物 理 化 学

热力学·相平衡·统计热力学

汪存信 宋昭华 屈松生 编



武汉大学出版社



图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学：热力学·相平衡·统计热力学/汪存信，宋昭华，屈松生主编. —武汉：武汉大学出版社，1997. 7

ISBN 7-307-02397-0

- I. 物…
II. ①汪… ②宋… ③屈…
III. ①物理化学—教材 ②化学热力学 ③相平衡 ④统计热力学
IV. O64 O642.1 O642.4 O414.2

武汉大学出版社出版

(430072 武昌 珞珈山)

湖北科学技术出版社黄冈印刷厂印刷

(436100 黄冈市宝塔大道85号)

新华书店湖北发行所发行

1997年7月第1版 1997年7月第1次印刷

开本：850×1168 1/32 印张：14.125

字数：362千字 印数：1—2000

ISBN 7-307-02397-0/O·177 定价：14.50元

本书如有印装质量问题，请寄印刷厂调换

DZ46/28
02
内 容 提 要

本书系根据 1992 年 3 月国家教育委员会颁布的“高等学校化学专业基本培养规格和教学基本要求(本科四年制)”及作者多年从事讲授物理化学课程的讲义编写而成。

本书共六章内容包括热力学第一定律,热力学第二定律,溶液,相平衡,化学平衡,统计热力学等。各章后均配有习题,供学生自我考察巩固理论课知识,书后并附有参考答案。此外各章末还给出基本要求,使学生明了各章内容的重点难点,便于复习巩固。

本书可作为高等院校理科化学各专业物理化学课程的教材,也可供高等师范院校和工科院校有关专业参考和使用。



前 言

本书是根据 1992 年 3 月国家教育委员会颁布施行的《高等学校化学专业基本培养规格和教学基本要求》，结合我们多年在武汉大学化学系的教学实践，在原有讲稿的基础上经多次修改编写而成。

《物理化学》是化学本科主要的专业基础课，分两部分在两个学期完成。即：物理化学(热力学、相平衡、统计热力学)和物理化学(动力学、电化学、表面及胶体化学)。

本教材的主要内容包括：热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡、统计热力学诸章节，章后有习题并附参考答案。

物理化学中涉及到许多量，在阐述和表达这些量时，一律按国家标准使用。

全书除着重阐述基本概念、基本原理和基本方法外，适当反映了物理化学学科的新进展。

本书可作为理科化学各专业物理化学课程的教材。

焦庚辛教授、吴鼎泉教授审阅了本书初稿，感谢他们所提的宝贵意见。武汉大学出版社金丽莉副编审为本书出版作了大量工作，感谢他们的辛勤劳动。

限于编者水平，欠妥之处谨请指正。

编 者

1997 年 6 月于珞珈山

目 录

绪 论

- § 0.1 物理化学内容简介 1
- § 0.2 物理化学课程的学习方法 3

第一章 热力学第一定律 6

- § 1.1 热力学概论 6
- § 1.2 热力学第一定律 8
- § 1.3 可逆过程 15
- § 1.4 热容 20
- § 1.5 热力学典型过程的初步分析 23
- § 1.6 非理想气体的 ΔU 和 ΔH 39
- § 1.7 热化学 40
- § 1.8 几种热效应 47
- § 1.9 反应热和温度的关系——基尔霍夫定律 58
- § 1.10 非等温反应 62
- 本章基本要求 63
- 习题 64

第二章 热力学第二定律 73

- § 2.1 自发变化的共同特征 73
- § 2.2 热力学第二定律及熵函数的引出 76
- § 2.3 熵变的计算 90

| | | |
|----------------|---------------------------------|-----|
| § 2.4 | 热力学温标 | 98 |
| § 2.5 | 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能 | 99 |
| § 2.6 | 热力学函数间的关系 | 105 |
| § 2.7 | ΔG 的计算 | 116 |
| § 2.8 | 吉布斯自由能变化和温度的关系 ——吉布斯-亥姆霍兹方程式 | 121 |
| § 2.9 | 吉布斯自由能的变化和压力的关系 | 125 |
| § 2.10 | 偏摩尔量和化学势 | 126 |
| § 2.11 | 不可逆过程热力学简介 | 137 |
| | 本章基本要求 | 140 |
| | 习题 | 141 |
| 第三章 溶液 | | |
| § 3.1 | 理想气体的化学势 | 146 |
| § 3.2 | 非理想气体化学势及逸度 | 150 |
| § 3.3 | 溶液组成的表示法 | 161 |
| § 3.4 | 理想溶液 | 164 |
| § 3.5 | 理想稀溶液 | 173 |
| § 3.6 | 稀溶液的依数性 | 176 |
| § 3.7 | 吉布斯-杜亥姆方程 | 185 |
| § 3.8 | 非理想溶液 | 190 |
| | 本章基本要求 | 201 |
| | 习题 | 202 |
| 第四章 相平衡 | | |
| § 4.1 | 相、自由度、组分数的概念 | 207 |
| § 4.2 | 相律及其推导 | 211 |
| § 4.3 | 单组分体系的相图 | 213 |
| § 4.4 | 二组分体系 | 217 |

| | |
|--------------------------|------------|
| § 4.5 三组分体系 | 244 |
| § 4.6 二级相变 | 257 |
| 本章基本要求 | 260 |
| 习题 | 260 |
| 第五章 化学平衡 | 267 |
| § 5.1 化学反应的方向和限度 | 268 |
| § 5.2 化学反应的平衡常数 | 275 |
| § 5.3 热力学第三定律 | 284 |
| § 5.4 平衡常数的求算 | 289 |
| § 5.5 外界因素对化学平衡的影响 | 301 |
| § 5.6 实例分析 | 311 |
| 本章基本要求 | 321 |
| 习题 | 321 |
| 第六章 统计热力学 | 330 |
| § 6.1 热力学的统计基础 | 331 |
| § 6.2 正则系综 | 338 |
| § 6.3 量子统计法 | 348 |
| § 6.4 理想气体的统计理论 | 356 |
| § 6.5 分子配分函数 | 363 |
| § 6.6 物质的热容理论 | 382 |
| § 6.7 化学平衡常数 | 392 |
| 本章基本要求 | 402 |
| 习题 | 403 |
| 参考书目 | 408 |
| 附 录 | 409 |
| I. 国际单位制 | 409 |

| | |
|-----------------------|------------|
| Ⅱ. 常用的换算因数 | 412 |
| Ⅲ. 一些物理和化学的基本常数 | 414 |
| Ⅳ. 常用数学公式 | 415 |
| Ⅴ. 一些物质的热力学性质 | 417 |
| Ⅵ. 原子量表 | 428 |
| Ⅶ. 本书符号名称一览表 | 429 |
| 习题答案 | 431 |

绪 论

§ 0.1 物理化学内容简介

化学是研究物质的性质、组成、结构、变化和应用的科学。世界是由物质组成的,化学则是人类用以认识和改造物质世界的主要方法和手段之一。化学在发展过程中,依照所研究的分子类别和研究手段、目的、任务的不同,派生出不同层次的分支学科。物理化学就是其中之一。

什么是物理化学呢?它是以物理的原理和实验技术为基础,研究化学系统的性质和行为,发现并建立化学系统的特殊规律的学科。根据当今物理化学的发展,它包括以下的内容:化学热力学,结构化学(含量子化学),化学动力学(含反应机理、催化理论、分子反应动力学)。分门物理化学有热化学、光化学、电化学、磁化学、等离子体化学、辐射化学、胶体化学和表面化学等。随着科学的发展和学科间的相互渗透从而产生了一些新的分支学科,如物理有机化学、生物物理化学、化学物理、生物热力学、生物电化学、生物热化学等等。

物理化学的研究内容大致可分为以下三个方面:

(一) 化学系统的宏观平衡性质 以热力学的三大定律为理论基础,研究宏观化学系统在气态、液态、固态、溶解态以及高分散状态的平衡物理化学性质及其规律性。研究在一定条件下各种物理过程和化学过程进行的方向和所能达到的限度。

(二) 化学系统的微观结构和性质 以量子论为理论基础,研究原子和分子的结构、物质体相中原子和分子的空间结构、表面相的结构以及结构与物质性质之间的规律性。在原子-分子水平上研究物质分子的构型与组成的相互关系及结构和各种运动的相互影响。阐述物质的微观结构与其宏观性质的相互关系。

(三) 化学系统的动态性质 研究由于化学或物理因素的扰动而引起系统中发生的化学变化过程的速率和变化的机理。

按现行学制,结构化学单独设课。因而物理化学课程中的内容包含以上的(一)、(三)两部分以及统计热力学。统计热力学是联系宏观和微观的桥梁。通过这部分的学习,可以在分子水平上对热力学三大定律有更深层次的了解,应用统计力学方法由分子的微观参数直接求出宏观物质的热力学函数,对化学动力学中的诸多问题在分子水平上予以解释。

物理化学作为一门学科的形成是从1877年德国化学家奥斯特瓦尔德(W. Ostwald, 1853 ~ 1932)和荷兰化学家范霍夫(J. H. Von't Hoff, 1852 ~ 1911)创刊德文的《物理化学杂志》开始的。

从19世纪后半叶至20世纪,在工业生产和化学各学科的研究领域中,物理化学的基本原理得到了广泛的应用,发挥了指导作用。如物理化学的研究成果,对接触法制备硫酸、合成氨工业以及其它许多重要基本化学工业整个生产工艺流程的建立,起了重要的作用。在基本有机合成工业、石油化学工业、化学纤维工业、合成橡胶工业及其它国民经济部门中,物理化学研究的重要性正在日益增长。

近几十年来,自然科学的各个研究领域的发展十分迅速。各学科之间相互渗透、相互促进。现代谱学、激光、分子束、计算机等高新技术手段的涌现和应用,有力地推动了物理化学研究领域向着深度和广度发展。其发展趋势和主要特点是:宏观研究与微观研究相结合,更多地向微观层次深入;体相研究与表相研究相结合,更多

地向表相延伸；静态研究与动态研究相结合，更多地向动态研究发展，理论与实践的结合更为紧密。物理化学与其它学科相互渗透、交叉、融合，逐步形成许多新的学科生长点，因此，目前物理化学的理论和实践研究都进入了一个崭新的时代。

当前，物理化学研究最活跃的领域和前沿是：分子动态物理化学（分子反应动力学、分子激发态光谱等）；结构化学与分子谱学；催化科学和表面物理化学；理论化学（包括量子化学、化学统计学、分子力学、远离平衡态的非线性物理化学等）。

纵观物理化学的发展，可以看出，它是一门既古老而又极富生命力的学科。作为一个基础学科，其战略地位和重要作用是十分明显的。

在培养化学人材方面，物理化学的教学与训练使培养出的化学人材具有较好的理论素养。实践证明，经过这种训练的人材适应能力强、“后劲”足，经过较短时间的实际工作锻炼就能独立开展各种类型的工作。

§ 0.2 物理化学课程的学习方法

物理化学是化学系各专业的一门重要基础课程。物理化学的基本原理被广泛地运用到化学中的其它分支学科，因而学好本课程，可加深对无机化学、有机化学、分析化学等先行课程的理解。基础物理化学课程重点在于掌握热力学处理问题的方法和化学动力学的基本知识，了解统计热力学的基本原理和本学科的新进展。

物理化学是一门理论性较强的学科。初学者往往感到抽象难懂，要学好物理化学，在掌握其基本概念和重要公式的同时，还应学习本学科提出问题、考虑问题和解决问题的方法，逐步培养自己独立思考和解决问题的能力。

物理化学中的热力学函数值归根到底都来源于实验数据。实验是本课程中不容忽视的一个重要环节。通过实验，可了解物理化

学的基本实验方法,掌握一些基本技能。亲自动手做实验可加深对物理化学基本概念和原理的理解,提高理论联系实际的能力。

本课程是化学系学生普遍反映比较难学的一门课程。为了帮助读者学好物理化学,将基本学习方法归纳为如下几点,仅供参考。

1. 着重理解基本概念。物理化学课程的每个章节都有其中心内容和与之相应的基本概念。只有弄清每一个基本概念,才能将所学知识融汇贯通,不要死记硬背书中的定义和公式。对一些难懂的内容展开讨论,在相互交流和争辩中加深对基本概念的理解与记忆。每学完一章,应对其主要内容进行简短的总结,抓住了各章的主要骨架,便会感到主次分明,条理清楚。

2. 注意公式的使用条件和物理意义。相对于其它基础课程,物理化学课程中的计算公式无疑要多一些,其中有些公式的推导过程比较繁难。在学习这些公式时,不要过分地纠缠于具体的数学推导过程。对于公式的掌握应放在理解其物理意义和使用条件上。物理化学中的公式都有其适用范围和使用条件,初学者在应用公式进行计算和推导时往往忽视其适用条件而生搬硬套,故常出错。因此,在学习一个公式时,不仅要注意其推导过程,还须注意其适用的范围和限制条件。在运用定律和理论时也应特别注意它们的适用范围和使用条件。若将公式、原理等当作绝对真理而无限制地外推到尚未被证实其是否适用的场合中去,则常常会导致严重的错误。

本课程只要求掌握重要的公式,对一般公式及推导过程,只要求理解而不必强记。

3. 注意各章节之间的联系。本课程前后章节的内容是相互联系在一起的。对新的章节,应把新学到的概念、公式与已经掌握的知识联系起来。“温故而知新”,在学习新课之前,应复习前面课程的内容,反复思考,逐步达到深刻理解和融汇贯通的境界。

4. 多做习题。习题是加深对基本概念和公式理解的重要手段。

一个好的习题往往是前人对某课题多年探索和研究的结晶,通过多做习题,可以培养独立思考和解决问题的能力。应提倡独立解题,尽可能不参阅习题解答。通过解题可以考查对课程内容的理解程度,加深对课程内容的理解和记忆。

5. 重视实验。自然科学中的理论是从实践中抽象出来的客观规律。物理化学的课程教学与实验是不可分割的有机整体。通过物理化学实验,可以亲自验证课堂所学到的理论的正确性。通过实验,还可训练基本的操作技能,掌握一些重要的实验方法,培养动手进行科学研究的能力。

第一章 热力学第一定律

热力学是研究热和力(功)有关的学科。古代人类发明钻木取火是征服自然的第一个伟大胜利,使人类开始摆脱野蛮时期,结束了茹毛饮血的生活,同时大大增强了人类抗衡自然界的能力。又经过一段漫长的进化,当人类掌握了把热转化为机械能的技术后,人类在历史上又取得了一次伟大的飞跃,进入了工业革命后的文明时代。热力学就是研究热和功相互转换规律的一门科学。对热和功的关系,人们研究了几百年,对于什么是力、功及功转化为热的关系,人们在经典力学中较早就清楚了。但什么是热及热转化为功的规律,则是后来才弄清楚,在 19 世纪才形成热力学。

§ 1.1 热力学概论

1.1.1 热力学的基础及化学热力学的内容

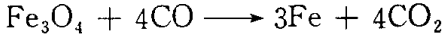
热力学的基础主要是热力学第一定律和热力学第二定律,这两个定律都是 19 世纪中期建立起来的,是人类经验的总结,有着牢固的实验基础。在 20 世纪初又建立了热力学第三定律。

把热力学的基本原理用来研究化学现象以及和化学有关的物理现象,就称为化学热力学。其主要内容是利用热力学第一定律来计算变化过程中的热效应,利用热力学第二定律来判别变化的方向和限度,讨论相平衡和化学平衡问题。热力学第三定律阐明了规定熵的数值,有了这个定律,在原则上由热化学数据就能解决有关

化学平衡的计算问题。

热力学在理论研究和生产实践中都是很有用的。

例如,100 多年前人们开始研究炼铁



发现从炉里出来的气体中还有很多 CO(利用不完全),以前认为它之所以没有完全被利用,可能是由于 CO 与矿石接触的时间短,为此把炼铁炉越建越高,成了今天的高炉。但是,尽管高炉越来越高,结果 CO 的含量并没有进一步减少。化学热力学的基本原理告诉我们,上述反应是不能进行到底的,含有较多 CO 是不可避免的。

又如,在 19 世纪末,人们进行了从石墨制造金刚石的实验,所有实验都失败了,后来通过热力学的计算才知道:只有压力超过大气压力 15000 倍时,石墨才有可能转变成金刚石,低于这个压力下进行实验都是徒劳无功的。目前我国在实验室中已获得上百万倍大气压的高压能力,并成功地使石墨转化为金刚石。

1.1.2 热力学方法的特点和局限性

热力学的三个基本定律都是大量实验事实的总结,所以热力学有着牢固的实验基础,具有高度的普遍性和可靠性。从这三个基本定律出发,通过严密的逻辑推理而得到的结论,当然也具有高度的普遍性和可靠性。

热力学研究的对象是大量分子的集合体系,只讨论具体对象的宏观性质(T, p, V, U, H, G, \dots),不去考虑体系的微观结构和过程进行的机理,所以这种方法简单而又明快,具有唯象论研究的明显优点。

而热力学方法的局限性正好也来自上述优点,它有高度的普遍性,但考虑问题不深,对变化的过程只计算体系性质的改变量,只能从对现象之间的联系作宏观的了解,而不能作微观的说明或给出宏观性质的数值。热力学只能告诉我们,在某种条件下,变化

是否能够发生,进行到什么程度,但不能告诉我们变化过程的真实机理及变化过程所需要的时间,不能解决变化的速度问题,没有时间概念(未用到时间参量),这些都是热力学的局限性。

1.1.3 热力学的扩展

因为科学是不断发展的,正是热力学的这些局限性。一方面促使其它学科对热力学的补充,如统计热力学就完成了宏观热力学量和微观分子力学运动参量之间的桥梁作用;另一方面促进热力学自身的发展,如热动力学的出现,把过去热力学和动力学研究明确分开的方法又统一起来了。非平衡态热力学的出现又把经典平衡态的热力学推进到非平衡态不可逆过程中,使热力学研究的对象由过去的死物扩展到生物体系,成为研究生命科学中的一个重要理论工具。

§ 1.2 热力学第一定律

1.2.1 热力学第一定律及其表述

热力学第一定律是物质世界客观规律的经验总结,从第一定律所导出的结论,还没有发现与经验相矛盾,有力地证明了这个定律的正确性。热力学第一定律的实质是能量守恒与转化定律在热力学体系中的应用。

英国人焦耳(Joule)于1840年进行了一系列实验,证明物体由于受热而产生的变化,在没有热传递时,通过对物体做机械功,也能产生相同的变化。他的实验证明,能量在相互转化时有着一定的当量关系,即 $1 \text{ cal(卡)} = 4.184 \text{ J(焦耳)}$,这就是著名的焦耳热功当量。焦耳的热功当量为能量守恒定律提供了科学的实验证明。到1850年,科学界公认能量守恒是自然界的规律,即自然界一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式(如动能、位能、内能等),