



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
南开大学近代化学教材丛书



物理化学 (第六版)

(上册)

朱志昂 阮文娟 编著



非
外
借



科学出版社

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
南开大学近代化学教材丛书

物 理 化 学

(第六版)(上册)

朱志昂 阮文娟 编著

国家级教学成果奖一等奖



科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,是“南开大学近代化学教材丛书”之一。为方便携带,本书第六版将第五版的全一册分为上、下两册,仍采用双色印刷以提高视觉效果。上册内容包括:气体、热力学第一定律、热力学第二定律、热力学函数规定值、统计力学基本原理、混合物和溶液、化学平衡,共7章;下册内容包括:相平衡、化学动力学、基元反应速率理论、几类特殊反应的动力学、电化学、界面现象和胶体化学,共7章。本书内容丰富、重点突出,基本概念、基本原理和基本方法阐述清楚。

本书可作为高等学校化学、应用化学、材料化学、分子科学与工程等专业的物理化学课程教材,也可供工科院校和高等师范院校有关专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学:全2册/朱志昂,阮文娟编著. —6版. —北京:科学出版社,2018

(南开大学近代化学教材丛书)

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

ISBN 978-7-03-056345-3

I. ①物… II. ①朱… ②阮… 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(2018)第 010605 号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:何艳萍

责任印制:师艳茹 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

保定市中画美凯印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1984 年 4 月第一版湖南教育出版社出版

1991 年 8 月第二版湖南教育出版社出版

2004 年 9 月第 三 版 开本:787×1092 1/16

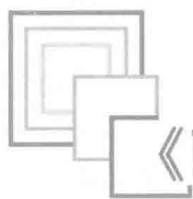
2008 年 6 月第 四 版 印张:22 1/2

2014 年 3 月第 五 版 字数:590 000

2018 年 3 月第 六 版 2018 年 3 月第九次印刷

定价:128.00 元(上、下册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)



《南开大学近代化学教材丛书》序

自 1997 年,南开大学化学学院开始进行面向 21 世纪的化学教育改革试点,首先参考了国内外高校的先进化学教育方案,设计了一套创新的教学计划和课程体系,优化的化学课程设置体系如下。

南开大学化学教育课程设置试点方案

第一类课程 必修基础课(本科一年级至三年级)

化学概论 物理化学(含结构化学) 无机化学 有机化学 近代分析科学
实验化学——基础实验化学 中级实验化学 综合实验化学

第二类课程 副修课程(三年级下开设,每个学生任选 3 门)

高等有机化学 高分子科学 量子化学与应用 计算机化学 化学生物学 近代化学工程

第三类课程 专业选修课及任选课(四年级)

分支学科专业指定选修课 学士毕业论文研究
特别任选课 绿色化学 纳米化学 组合化学 药物化学 材料化学 ……

大学本科一年级第一门启蒙课程“化学概论”,即国际高校通行的 General Chemistry,过去此课程名称错译为“普通化学”,就当前改革大潮之际,应及时加以纠正。经征求教育部高教司的同意,正式定名为“化学概论”。这门课程的教学目的是:以概论的形式向学生讲授化学学科的科学属性,她在科学体系中的地位及其与其他相关学科的关系,她在人类社会中对人类生活与生产的作用与意义,本学科的发展历史和她在当代的发展形势,特别是她的分支学科与边缘交叉学科在进入新世纪的发展趋势,她对支持人类社会可持续发展的重要作用,本学科的教学计划和培养目标,对学生的要求等。本课程是一门学科概貌的引论课,是高中化学与大学化学沟通的桥梁课,既是通才教育课,又是素质教育课,同时也是本门学科基础知识讲授课,教书育人,多种任务并举,采用的主教材是申泮文主编的《近代化学导论》。

在化学概论课之后,继之以物理化学与结构化学大课,在物理与结构化学原理的指导下,后面并列先后开设无机化学、有机化学、近代分析科学三门化学主干课。化学实验课分年度独立设课。以上安排构成了基础必修课程体系(第一类课程),这种课程设置模式,体现了 21 世纪学科发展特点的多学科知识交叉与渗透,本学科的继往开来,适应当前社会经济建设发展趋势,提高和拓宽学生的理论知识水平。

本课程体系独有的特色,是设立了副修课程(第二类课程),目前暂设 6 门课:高等有机化学、高分子科学、计算机化学、量子化学与应用、化学生物学与生物技术、近代化学工程。学生在读完了必修基础课之后,可以在自己感兴趣的化学领域,自主(或在教师的咨询指导下)选修其中的 3 门选课,构成一个未来方向的知识准备。例如,某学生在基础课学习中,对有机化学结构理论和反应机理产生了浓厚的兴趣,准备将来在这方面作理论研究,他可以在副修课程中选读高等有机化学、量子化学和计算机化学 3 门,做未来深入的准备。如果另一学生对生命科学和生物技术感兴趣,他可以选读化学生物学、高分子科学和近代化学工程 3 门课,作为未来前进的准备,等等。把选课自主权交给学生自己掌握,为的是培养学生的自主选择自主发展意

识,发挥他们自主的创新才能。副修课程准备常年开设,学生如果愿意增选其中一门或两门课程,可以在四年级有余力的时候加选。

到四年级,学生分入分支学科专业,按专业需要选修专门选修课和毕业论文。另外鼓励全体教师发挥积极性,百花齐放、百家争鸣,开设当今前沿知识课,繁荣化学教坛。

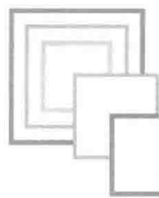
千里之行,始于足下,欲使教学改革方案得到具体实施,必须把改革方案落实到新课程的教材上,没有实体教材,任何教学改革只能是一句空话。为此,我们为教学改革作了最大的力量投入,组织校内外(兄弟院校和科技机构)的优势力量共同协作,成立了南开大学近代化学教材丛书编委会,群策群力,按照教改方案和课程设计,编撰一整套新教材,迎接教育改革新时代的到来。

我们新教材的编撰原则是:①以百年诺贝尔自然科学奖为背景,展示化学未来发展趋势;②收列文献新颖水平达到今日国际前沿;③重视我国科学家的科学成就;④重视培养学生的自主学习动力和发展创新思维。我们编撰系统的整套教改教材的举措,在高等学院也是一项创举,感谢南开大学校院、天津市教育委员会、教育部高教司等单位领导给予的大力支持,也感谢高等教育出版社、科学出版社和化学工业出版社所给予的慷慨帮助,分担了全套教材的出版任务。我们也对参加本套丛书编撰工作的兄弟院校和研究机构的专家学者(通信编委和顾问)表示衷心的感谢,没有他们的参与,这套丛书是难以胜利完成的。

丛书编委会将继续工作,努力于编撰高年级选修课和研究生课程的教材,希望和祝愿兄弟院校的专家和学者们,能够把你们的化学著作加入到我们的行列中来,我们肯定会全心全意地做好我们的服务工作。

本项教改课程方案和教材丛书适用于大学本科化学各类专业,希望得到广泛的批评和指正,谢谢!

《南开大学近代化学教材丛书》编委会



第六版前言

本书是“南开大学近代化学教材丛书”之一,第四版被评为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,第五版被评为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。本次再版在《物理化学(第五版)》的基础上进行了适当增加。对各章的难点,录制了难点讲解视频。特别是对近几年来国内物理化学教学研讨会上有争议的问题,编者通过不断地学习、研究,撰写了物理化学课程 10 个疑难点的专题讲座。10 个专题的题目为:

1. 准静态过程、可逆过程、不可逆过程和自发过程
2. 变化方向和限度的热力学判据
3. 热力学标准态
4. 化学平衡教学中化学反应的 ΔG , $\Delta_r G_m$, $\Delta_r G_m^\infty$, $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ 的区别及相互关系
5. 平衡常数与平衡移动的关系
6. 化学动力学中不同标准态的艾林公式
7. 光化学的初级过程和次级过程
8. 物理化学课如何讲授统计热力学
9. 胶体化学教学中的几个问题
10. 物理化学课如何讲授非平衡态热力学

在南开大学教务处和科学出版社的大力支持下,这 10 个专题不仅制作了 ppt 课件,而且录制了题为“物理化学课程疑难点之讲解”的讲座视频,已放在科学出版社“中科云教育”网站平台。读者只需扫描封底的二维码下载“爱一课”APP,即可观看难点讲解视频及专题讲座视频。

这些专题的要点均已体现在修改后的第六版中。例如,体系可发生可逆过程为什么可以说体系已达到平衡?能发生的不可逆过程在什么条件下可以说成能自发发生?化学反应的化学势判据能否说成反应组元化学势之和?光化学反应初级过程的定义及量子产率是否一定为 1?以及乳状液和微乳状液的区别,胶团与胶束的区别,等等。

各学校不同专业的物理化学课程学时不同,授课教师可根据教育部高等学校化学类专业教学指导委员会制定的《高等学校化学类专业指导性专业规范》中理论教学建议内容对本书内容适当取舍,但要特别注重阐明物理化学的基本概念、基本原理和基本方法,培养学生的创新思维和解决问题的能力。

与本书配套出版的有《物理化学学习指导(第三版)》(2018 年,科学出版社)和《物理化学课程导读》(2016 年,科学出版社)。

南开大学化学学院对本书的出版给予了极大的支持和帮助,编者在此致以诚挚的谢意。

历年来,很多教师和读者对本书给予了极大的支持和爱护,同时也提出了一些很好的富有

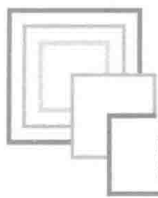
建设性的意见,编者在此表示衷心的感谢。

科学出版社化学与资源环境分社的领导和丁里编辑为保证教材的出版质量付出了辛勤的劳动,编者借此机会表示衷心的感谢。

限于编者水平,书中疏漏和不当之处在所难免,恳望读者不吝赐教,以便修改和提高。

朱志昂 阮文娟

2017年11月于南开大学



第五版前言

《近代物理化学(第四版)》(科学出版社,2008)为“南开大学近代化学教材丛书”之一,2009年获国家级教学成果奖一等奖。该教材于2012年被遴选为第一批“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。为适应教学需要,第五版更名为《物理化学》,同时将第四版的上、下两册合并为一册,并采用双色印刷以提高视觉效果。《物理化学(第五版)》仍为“南开大学近代化学教材丛书”之一。

此次修订中,针对目前学生中存在的物理化学难学而又没有什么实际用途的看法,编者在每章章首增加了本章重点、难点及实际应用等内容,其目的是帮助学生学习物理化学课程,了解每章内容在实际工作中的应用,从而提高学生的学习兴趣。此外,对各章的内容作了适当的调整和补充,如增加了化学计量系数和化学计量数,催化剂的循环数、转换数和转换频率等内容。本书内容丰富,重点突出,基本概念、基本原理和基本方法阐述清楚。

编者修订物理化学教材内容的指导思想是:

- (1) 在学生已学完大学物理、无机化学等课程的基础上适当压缩物理化学的经典内容。
- (2) 简单介绍线性和非线性非平衡态热力学,牢牢抓住在线性和非线性非平衡的敞开体系中如何判别变化的方向和限度的问题,使学生了解处于远离平衡的敞开体系中,变化的方向趋于有序,变化的终点不是热力学平衡态,而是有序的称之为耗散结构的稳定态。
- (3) 更新课程内容,介绍物理化学学科前沿领域的新知识,第五版中这部分内容仍以“*”号表示。各学校不同专业的物理化学课程学时不同,授课教师可根据教育部高等学校化学类专业教学指导委员会制定的化学类专业教学内容对本教材内容适当取舍。教师要想方设法激发学生学习物理化学的兴趣和激情,指导学生自学教材中的一些内容。教师要把有限的学时用来讲授物理化学的基本概念、基本原理和基本方法,使讲课起到引导学生入门的作用。

与本书配套出版的有《物理化学学习指导(第二版)》(科学出版社,2012)、《物理化学课程导读》和多媒体电子课件。

南开大学化学学院物理化学课程组的章应辉、郭东升、胡同亮、许秀芳、李悦、李瑞芳等教师对第五版的修订工作提出了许多宝贵的意见,编者在此致以诚挚的谢意。

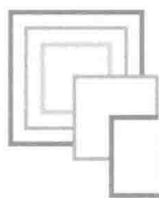
历年来,很多教师和读者对本书给予了极大的支持和爱护,同时也提出了一些很好的富有建设性的意见,编者在此表示衷心的感谢。

科学出版社刘俊来主任、丁里编辑以及化学与资源环境分社的编辑们为保证教材的出版质量付出了辛勤的劳动。本书得到南开大学教材立项支持。编者借此机会一并表示衷心的感谢。

限于编者水平,书中疏漏和不当之处在所难免,恳望读者不吝赐教,以便修改和提高。

朱志昂 阮文娟

2013年9月于南开大学



第四版前言

本书在 2007 年被列入普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本书第一版 1984 年在湖南教育出版社出版,书名为《物理化学教程》,1991 年(《物理化学教程》,湖南教育出版社)和 2004 年(《近代物理化学》,科学出版社)分别修订了两次,每次修订都是根据当时教学改革的形式和要求进行的。作者有幸经历了“文化大革命”后教育部高等学校理科化学教材编审委员会、高等学校理科化学指导委员会、化学与化工学科教学指导委员会的各个教学改革历史发展阶段。20 世纪 90 年代,理科化学指导委员会制订了高等学校理科化学专业及应用化学专业的化学教学基本内容,认为不应以统一的课程结构及教学大纲束缚学校的手脚,而应在统一的基本要求基础上,允许各校自主制订各具特色的教学方案,进行教学探索和教材建设。2004 年末,教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会进一步修订了《化学专业教学基本内容》(以下简称“基本内容”)。所发文件明确指出:本科教学不只是传授基础的、前沿的知识,更要传授获取知识的方法和思想,培养学生的创新意识和科学品质,使学生具备潜在的发展基础和能力(继续学习的能力,表述和应用知识的能力,发展和创造知识的能力);基础知识必须充分重视,但其内涵也必然与时俱进;课堂教学不是本科基础教学的唯一形式,文件所列“基本内容”不等于课堂讲授内容,应提倡因材施教,课堂内外相辅相成,适当减少课堂讲授,辅以讨论、讲座等丰富多彩的课外活动。

在本次修订中,以“基本内容”为依据对第三版做了适当增减,如删去“混合物和溶液统计力学”、“相平衡统计力学”和“吸附的统计力学”等,增加了“气体分子运动论”(第一版曾经包含这部分内容)、“非平衡态热力学简介”、“不对称催化”、“表面分析技术”和“纳米粒子”等学科前沿内容。本书一些小节前加了“*”号,其中一部分是“基本内容”中加“*”号的内容,大部分属于“基本内容”以外的知识,各学校可根据学时及特点在授课时加以取舍。

附于各章之后的课外参考读物,本次也做了一些补充,可供学生在课程学习撰写学习物理化学课程论文时参考,同时也可激励学生学习的兴趣,扩大学生的知识面,并加深对教学内容的理解。

与本书配套出版的有《物理化学学习指导》(科学出版社,2006 年)、多媒体电子课件。

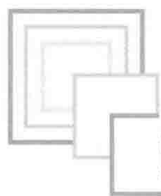
南开大学化学系李瑞芳、许秀芳、胡同亮、郭东生等老师参与了多媒体电子课件的制作。张智慧教授参与了第三版第 13、14 章的修订工作。

北京大学高盘良教授、复旦大学范康年教授、南京大学姚天扬教授和沈文霞教授等对本书的修订给予了鼓励和大力支持。本书曾得到南开大学教材立项资助。编者在此一并表示衷心的感谢。

限于编者水平,书中错误和不当之处在所难免,恳望读者不吝指正,以便修改和提高。

朱志昂 阮文娟

2008 年 5 月于南开大学



第三版前言

20 世纪的化学取得了辉煌的成就,化学已发展成为一门中心科学,21 世纪的化学面临巨大的机遇和挑战。作为化学学科中的一个重要分支,物理化学承担着建立化学科学基础理论的重要任务。物理化学课在化学人才培养过程中发挥着极其重要的作用。

国外及国内的一些物理化学教材包括物理化学和结构化学两部分。鉴于国内大多数高校将“物理化学”和“结构化学”分两门开设,因此本教材是不含“结构化学”的物理化学教材,但在内容上力图使之互相呼应。并尽可能从分子水平出发,用统计力学基本原理诠释物理化学的宏观物理量及规律性。以期使微观内容和宏观内容在教材中相互结合。

当前化学科学的发展趋势是:①微观和宏观相结合;②静态和动态相结合;③科学的进化由复杂到简单,再由简单到复杂,循环往复,螺旋上升。为适应当前科学的迅猛发展趋势,作为基础课的物理化学在内容上要有所调整和更新,以期做到微观和宏观相结合、理论与应用相结合。本书是在作者编著的《物理化学教程(第二版)》(湖南教育出版社,1991 年)的基础上,参阅了近年来国内外有关物理化学的最新科研和教学成果,并根据作者在南开大学讲授物理化学二十余年的教学经验编写成的。

本书的编写主旨是力求把基本概念、基本定理和基本公式叙述完整、确切和透彻,使整个理论体系脉络清晰,宏观理论与微观理论并重。以百年来有关物理化学的诺贝尔自然科学奖作为本书相关部分的讲述背景,借以启发学生的创新思维 and 创新能力。本书各章除了安排大量的习题外(习题解答见《物理化学学习指导》,科学出版社),还提供了近年来有关物理化学教学内容的参考资料,以有利于学生的检索,扩大学生的知识面和加深对教学内容的理解。本书所用的物理化学单位均采用国际单位制(SI)。

本书共十四章,分上、下两册出版。其中第七章由阮文娟执笔,第十三、十四章由张智慧执笔,其余诸章由朱志昂执笔。全书由朱志昂统稿、定稿。

限于编者水平,书中错误和不当之处在所难免,恳望读者不吝指正,以便再版时修改和提高。

朱志昂

2003 年 10 月于南开园



录

《南开大学近代化学教材丛书》序

第六版前言

第五版前言

第四版前言

第三版前言

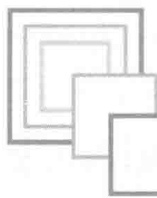
第1章 气体	1	2.2.6 体积功的计算	32
1.1 理想气体	1	2.2.7 可逆过程和不可逆过程	33
1.1.1 理想气体状态方程	2	2.2.8 热力学能	34
1.1.2 摩尔气体常量	3	2.3 热力学第一定律	34
1.1.3 混合理想气体定律	5	2.3.1 热力学第一定律的文字表述	34
1.2 实际气体	7	2.3.2 封闭体系第一定律的数学式	34
1.2.1 实际气体的 p 、 V 、 T 行为	7	2.3.3 焓 H	35
1.2.2 实际气体的液化及临界点	8	2.3.4 恒压热 Q_p 与 ΔH	35
1.2.3 实际气体的状态方程	9	2.3.5 恒容热 Q_V 与 ΔU	35
1.2.4 对应状态原理及压缩因子图	13	2.4 热容	36
1.3 气体分子运动论	15	2.4.1 恒容热容 C_V	36
1.3.1 气体分子的速率分布	15	2.4.2 恒压热容 C_p	36
1.3.2 最概然速率、平均速率和方均根速率	16	2.4.3 C_p 与 C_V 的关系	36
1.3.3 气体分子的能量分布	17	2.4.4 单纯变温过程的热量的计算	37
1.3.4 压力和温度的统计概念	17	2.5 热力学第一定律应用于理想气体	37
1.3.5 分子与器壁碰撞和隙流	18	2.5.1 焦耳实验	37
1.3.6 分子间碰撞和平均自由程	19	2.5.2 理想气体的 C_p 与 C_V 之差	39
1.3.7 气体分子在重力场中的分布	20	2.5.3 理想气体的恒温过程	39
习题	20	2.5.4 理想气体的绝热过程	40
课外参考读物	22	2.6 热力学第一定律应用于实际气体	42
第2章 热力学第一定律	24	2.6.1 焦耳-汤姆孙实验	42
2.1 引言	25	2.6.2 焦耳-汤姆孙系数	43
2.2 热力学术语和某些基本概念	25	2.6.3 实际气体的 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ 及 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$	43
2.2.1 体系和环境	25	2.7 相变过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 的计算	44
2.2.2 体系的性质和状态	26	2.7.1 可逆相变化	44
2.2.3 状态方程	28		
2.2.4 过程和途径	30		
2.2.5 功和热	31		

2.7.2 恒温、恒压不可逆相变	45	3.8.3 组成变化的多相封闭体系热力学基本方程	90
2.8 热化学	45	3.8.4 化学势判据	90
2.8.1 化学反应热	45	3.9 气体的化学势	92
2.8.2 物质的标准态和标准摩尔反应焓	48	3.9.1 纯理想气体的化学势	92
2.8.3 规定焓	49	3.9.2 混合理想气体的化学势	93
2.8.4 标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 的求算	50	3.9.3 纯实际气体的化学势	93
2.8.5 反应热与温度的关系	52	3.9.4 混合实际气体的化学势	95
习题	55	3.9.5 纯气体逸度的计算	95
课外参考读物	61	3.9.6 混合气体逸度的计算	96
第3章 热力学第二定律	63	* 3.10 线性非平衡态热力学简介 ..	100
3.1 引言	64	3.10.1 局域平衡假设	100
3.2 卡诺定理	64	3.10.2 昂萨格倒易关系	100
3.3 热力学第二定律的经典表述 ..	68	3.10.3 熵产生原理	101
3.3.1 自发过程	68	3.10.4 最小熵产生原理	103
3.3.2 第二定律的经典表述	68	* 3.11 非线性非平衡态热力学简介	103
3.4 热力学第二定律的熵表述	69	3.11.1 非线性非平衡定态稳定性的判据	103
3.4.1 熵函数	69	3.11.2 耗散结构	104
3.4.2 克劳修斯不等式	70	习题	105
3.4.3 熵增加原理	71	课外参考读物	111
3.5 熵变计算	72	第4章 热力学函数规定值	114
3.5.1 体系熵变 ΔS 的计算	72	4.1 规定焓	114
3.5.2 环境熵变 $\Delta S_{\text{环}}$ 的计算	73	4.2 规定热力学能	115
3.5.3 熵变计算举例	73	4.3 规定熵	115
3.6 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	78	4.3.1 热力学第三定律	115
3.6.1 亥姆霍兹自由能	79	4.3.2 绝对零度时的热力学性质 ..	116
3.6.2 吉布斯自由能	80	4.3.3 物质的摩尔规定熵 $S_m(T, p)$..	117
3.6.3 ΔA 与 ΔG 的求算	81	4.3.4 物质的标准摩尔规定熵 $S_m^\ominus(T)$	117
3.7 恒定组成封闭体系的热力学关系式	81	4.3.5 化学反应的标准摩尔熵 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$	119
3.7.1 热力学基本方程	82	4.4 规定标准摩尔吉布斯自由能 ..	120
3.7.2 麦克斯韦关系式	83	4.4.1 纯物质的规定标准摩尔吉布斯自由能	120
3.7.3 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 的计算	86	4.4.2 化合物的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(B, 298.15\text{K})$..	120
3.8 化学势	88	4.4.3 化学反应标准摩尔吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$	121
3.8.1 组成变化的均相封闭体系热力学基本方程	88		
3.8.2 化学势是状态函数	90		

习题	123	5.7.3 正则配分函数	185
课外参考读物	124	* 5.8 热力学定律的统计力学	
第 5 章 统计力学基本原理	125	解释	186
5.1 引言	126	5.8.1 热力学第一定律	187
5.1.1 统计力学目的	126	5.8.2 热力学第二定律	188
5.1.2 统计力学研究的对象	126	5.8.3 热力学第三定律	190
5.1.3 统计力学研究的方法	127	* 5.9 晶体统计力学	193
5.2 预备知识	128	5.9.1 爱因斯坦晶体模型	193
5.2.1 体系微观状态的描述	128	5.9.2 德拜晶体模型	196
5.2.2 分子的运动形式和能级		习题	198
表达式	130	课外参考读物	202
5.2.3 统计力学的基本定理	134	第 6 章 混合物和溶液	203
5.3 近独立粒子体系的统计规律性	136	6.1 组成表示法	204
5.3.1 近独立定域粒子体系	136	6.1.1 摩尔分数 x	204
5.3.2 近独立非定域粒子体系	147	6.1.2 质量摩尔浓度 m	204
5.4 近独立粒子体系的热力学性质	154	6.1.3 物质的量浓度 c	205
5.4.1 求未定乘子 β	154	6.1.4 物质 B 的质量分数 W_B	205
5.4.2 粒子的配分函数 q	155	6.2 偏摩尔量	205
5.4.3 近独立等同粒子体系的热力学函数统计表达式	156	6.2.1 偏摩尔量的定义及物理意义	205
5.4.4 近独立可别粒子体系的热力学函数统计表达式	158	6.2.2 偏摩尔量与摩尔量的比较	207
5.5 近独立非定域分子配分函数	159	6.2.3 偏摩尔量的集合公式	207
5.5.1 分子配分函数的因子分解	159	6.2.4 同一组分各种偏摩尔量之间的关系	208
5.5.2 平动配分函数	161	6.2.5 不同组分的同一偏摩尔量之间的关系——吉布斯-杜安方程	209
5.5.3 转动配分函数	165	6.2.6 偏摩尔量的实验测定	210
5.5.4 振动配分函数	169	6.3 拉乌尔定律和亨利定律	211
5.5.5 电子配分函数	174	6.3.1 拉乌尔定律	211
5.5.6 核配分函数	175	6.3.2 亨利定律	212
5.5.7 分子的全配分函数	176	6.3.3 拉乌尔定律与亨利定律的比较	212
5.6 理想气体	177	6.4 理想液体混合物	213
5.6.1 理想气体状态方程	177	6.4.1 定义	213
5.6.2 摩尔恒容热容	178	6.4.2 各组分的化学势	213
5.6.3 标准摩尔熵	179	6.4.3 偏摩尔性质	214
* 5.7 正则系综	181	6.4.4 混合热力学性质	214
5.7.1 系综	181	6.5 理想稀溶液	215
5.7.2 正则系综方法	182	6.5.1 定义	215
		6.5.2 溶剂 A 的化学势	215

6.5.3 溶质 B 的化学势	215	7.1.1 化学反应方向和限度的热力学 判据	252
6.5.4 偏摩尔性质	216	7.1.2 平衡常数及其应用	259
6.5.5 混合热力学性质	218	7.1.3 平衡常数的求算	263
6.6 非理想液体混合物	220	7.1.4 各种因素对理想气体反应平衡 的影响	275
6.6.1 活度及活度系数	220	* 7.1.5 同时平衡	282
6.6.2 组分 B 的化学势表达式	221	7.2 非理想气体混合物中的化学 平衡	285
6.6.3 转移性质	221	7.2.1 逸度平衡常数	285
6.6.4 超额热力学函数	222	7.2.2 化学反应等温式	288
6.7 非电解质溶液	223	7.2.3 各种因素对非理想气体化学 平衡的影响	288
6.7.1 溶剂 A 的化学势表达式	223	7.3 液体混合物中的化学平衡	289
* 6.7.2 溶剂 A 的渗透系数	224	7.3.1 理想液体混合物中的化学 平衡	289
6.7.3 溶质 B 的化学势表达式	224	7.3.2 非理想液体混合物中的化学 平衡	290
6.8 溶液的依数性	225	7.4 溶液中的化学平衡	290
6.8.1 依数性质	225	7.4.1 非电解质溶液中的化学 平衡	290
6.8.2 蒸气压降低	225	7.4.2 电解质溶液中的化学平衡	293
6.8.3 凝固点降低	226	7.4.3 多相化学平衡	297
6.8.4 沸点升高	227	习题	301
6.8.5 渗透压	229	课外参考读物	307
6.9 活度及活度系数的测定	230	附录	309
6.9.1 蒸气压法	230	附录一 国际单位制	309
6.9.2 溶质与溶剂活度的相互 求算	231	附录二 希腊字母表	312
6.9.3 凝固点降低法	232	附录三 基本常数	313
6.9.4 由分配定律求溶质活度	232	附录四 换算因数	313
6.10 电解质溶液	233	附录五 元素的相对原子质量表 (1997 年)	314
6.10.1 电解质溶液理论简介	233	附录六 某些物质的临界参数	315
6.10.2 电解质的活度及活度系数	233	附录七 某些气体的范德华常数	316
6.10.3 德拜-休克尔极限公式	235	附录八 一些物质在 101 325 Pa 时的标准摩尔恒压热容 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	317
* 6.11 多组分体系中组分的热力 学函数的规定值	240	附录九 热力学数据	320
6.11.1 组分 B 的偏摩尔量	240	附录十 水溶液中某些溶质的标准 摩尔生成焓、标准摩尔生	
6.11.2 溶质 B 的标准偏摩尔生成 函数	240		
6.11.3 单个离子的热力学函数规 定值	242		
习题	244		
课外参考读物	249		
第 7 章 化学平衡	251		
7.1 理想气体混合物中的化学 平衡	252		

成吉布斯函数、标准摩尔 熵及标准摩尔恒压热容 ...	333
附录十一 水溶液中某些离子的标 准摩尔生成焓、标准摩 尔生成吉布斯函数、标 准摩尔熵及标准摩尔恒 压热容.....	334
附录十二 某些有机化合物的标准 摩尔燃烧焓.....	336
附录十三 在无限稀释水溶液中离 子的标准摩尔生成焓 ...	337
附录十四 物质的自由能函数.....	338
附录十五 25℃时水溶液中一些电 极的标准电极电势.....	342



第1章 气 体

本章重点、难点

- (1) 理想气体的微观本质。
- (2) 理想气体状态方程及其应用。
- (3) 混合理想气体的分压定律、分体积定律及其应用。
- (4) 实际气体的范德华方程及其应用。
- (5) 实际气体的液化及临界点特征。
- (6) 对应状态原理及压缩因子图。
- (7) 热力学第零定律。

本章实际应用

- (1) 理想气体是化学、化工研究中常用的最简单的模型体系。
- (2) 利用理想气体状态方程或实际气体状态方程可进行气体 p 、 V 、 T 之间的换算。
- (3) 利用分压定律和分体积定律可计算平衡气体体系的组成。
- (4) 实际气体的液化及临界点特征对于气体储存、运输以及超临界流体萃取具有重要的指导意义。
- (5) 使用压缩因子图及普遍化状态方程可方便地进行实际气体 p 、 V 、 T 之间的换算。



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，能使其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，它本身就有确定的形状，其体积随温度和压力的改变没有明显的变化。在这三类聚集状态中比较而言，气态有最简单的定量描述。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易懂的物质体系。

1.1 理想气体

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理想气体的行为。这里，我们从三个经验定律（波义耳定律、盖·吕萨克定律和阿伏伽德罗定律）来导出理想气体状态方程，它是一切气体在压力趋于零时的最简单的定量描述。

1.1.1 理想气体状态方程

1. 波义耳定律

早在 1662 年,英国人波义耳(Boyle)做了一系列压力对一定量空气体积的影响实验,得到在恒定温度下,一定量气体的体积与其压力成反比。用数学公式表示,即

$$V \propto \frac{1}{p} \quad \text{或} \quad pV = K \quad (1-1)$$

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。

2. 盖·吕萨克定律

法国人盖·吕萨克(Gay-Lussac)从 1802~1808 年详细做了在压力不变的情况下气体体积随温度变化的实验,得到在一定压力下,一定量气体的体积与其热力学温度成正比,即

$$V \propto T \quad \text{或} \quad \frac{V}{T} = \text{常数} \quad (1-2)$$

式中, T 代表热力学温度,其单位是 K,即“开”。 T 与摄氏温度 t 的关系为

$$T/\text{K} = t/^{\circ}\text{C} + 273.15 \quad (1-3)$$

3. 阿伏伽德罗定律

1811 年意大利人阿伏伽德罗(Avogadro)提出,在同温同压下,相同体积的不同气体含有相同数目的分子。用数学公式表示,即

$$V \propto n \quad \text{或} \quad V_m = \frac{V}{n} = \text{常数(温度和压力恒定)} \quad (1-4)$$

式中, n 是物质的量,单位是摩尔; V_m 是摩尔体积,按照阿伏伽德罗定律,在一定温度、压力下, V_m 应该是一个不依赖于气体化学组成的常数。

摩尔的概念是十分重要的,它经常在物理化学中用到。摩尔(mole)是国际单位制(SI units)中物质的量(amount of substance)的单位,用符号 mol 表示。物质的量是在量纲上独立的 7 个基本物理量之一,它不是由其他量导出来的,是化学中极其重要的量。物质的量的定义是,物质体系中指定的基本单元的数目 N 除以阿伏伽德罗常量 N_A ,用符号 n 代表,对物质 B,有 $n_B \equiv N_B/N_A$, N_B 是物质 B 中指定的基本单元的数目。在使用物质的量时,基本单元必须指明。基本单元可以是原子、分子、离子、原子团、电子、光子等,或是这些粒子的特定组合。基本单元可以是已知实际存在的,或想象存在的,特定组合不限于整数的原子或分子的组合。因此, H 、 O 、 OH 、 H_2 、 O_2 、 H_2O 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 、 $(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ 、 Ca^{2+} 、 $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$ 等都可作为基本单元。

我们可以说 1mol H_2 或 $0.5\text{mol}(2\text{H}_2)$,但说 1mol 氢就不明确了。因此,在具体使用物质的量时,必须用物质 B 的化学式指明基本单元。一摩尔物质的量是该物质体系中所包含的基本单元数目与 $0.012\text{kg } ^{12}\text{C}$ 中 ^{12}C 原子数目相等,这个数目称为阿伏伽德罗数。经各种实验测定的阿伏伽德罗数为 $6.022\,136\,7 \times 10^{23}$ 。阿伏伽德罗数是一个纯数,没有单位,而阿伏伽德罗常量是有单位的,其单位为 mol^{-1} 。最后应指出,物质的量这一量的名称中的物质,绝不是指一般的宏观物体或物,而是指原子、分子等的基本单元。