



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

物 理 化 学

上 册 第四版

胡 英 主编
吕瑞东 刘国杰 叶汝强 等编



高 等 教 育 出 版 社
HIGHER EDUCATION PRESS

面向 21 世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

物 理 化 学

上 册 第四版

胡 英 主编

吕瑞东 刘国杰 叶汝强 等编

96/3/23



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

(京)112 号

内 容 简 介

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的研究成果,是面向 21 世纪课程教材,教育部工科化学“九五”规划教材和普通高等教育“九五”国家级重点教材。本书在继承以往工作的基础上,着重在教材框架的重新构造、教学内容的推陈出新以及突出应用使理论与实际更好地结合等三个方面,力图与国际接轨,保持并发扬特色。全书分为五篇十八章共三册。其中上册有平衡篇包括物质的 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及逸度和活度、相平衡、化学平衡五章;速率篇包括传递现象、化学动力学、各类反应的动力学三章;中册为结构篇包括量子力学基础、化学键和分子间力的理论、波谱的基本原理三章;下册有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、速率理论三章;扩展篇有界面现象、电解质溶液、电化学、胶体四章。本书配有《物理化学教学指南》(吕瑞东等编,上海:华东理工大学出版社,1999 年)和多媒体课堂教学光盘等材料。

本书可作为高等学校化学、化工及有关专业的教材,也可供有关科研和工程技术界参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 上册/胡英主编. —4 版. —北京:高等教育出版社,1999

ISBN 7-04-007550-4

I. 物… II. 胡… III. 物理化学-高等学校-教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 18684 号

物理化学 上册(第四版)

胡 英 主编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

电 话 010-64054588

传 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 国防工业出版社印刷厂

版 次 1979 年 2 月第 1 版

开 本 787×1092 1/16

1999 年 10 月第 4 版

印 张 25.25

印 次 1999 年 10 月第 1 次印刷

字 数 460 000

定 价 39.90 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等

质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

序

世纪更迭,中华振兴,民族腾飞,万业奋进。教育部正在实施“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”。为配合此举,华东理工大学物理化学教研室组织了《物理化学》第四版的编写。

这次第四版教材的编写,立意于面向 21 世纪。在继承以往工作的基础上,着重在教材框架的重新构造、教学内容的推陈出新以及突出应用使理论与实际更好地结合等三个方面,力图与国际接轨,保持并发扬特色。全书分为平衡篇、速率篇、结构篇、统计篇、扩展篇等共五篇十八章。每一章前列出本章要求,大致分为掌握、理解、了解等不同档次;每一章引言中提示本章框架;每一章后配有思考题和习题,以及参考书目;全书最后附有习题答案、索引和名词中英文对照。此外,还将配套出版《物理化学教学指南》、《计算物理化学》、电子教材和教学参考书。

华东理工大学物理化学教研室的教材编写,可追溯到 1958 年张江树主编、陈之霖、张润庠、陈学让、陆兆镔编的《物理化学与胶体化学》,它是我国工科院校编写的第一本物理化学教材。1979 年和 1983 年,胡英、陈学让、吴树森编写了《物理化学》第一版和第二版。1988 年,胡英、吕瑞东、刘国杰、陆曜南编写了《物理化学》第三版,获 1992 年度国家优秀教材奖。

《物理化学》第四版由胡英执笔主编,举室投入。其中吕瑞东对整个书稿进行字斟句酌,提出修改润色意见,并负责习题的整体安排;叶汝强负责各项工作的具体落实,以及全书版面布局和图表设计;刘国杰、黑恩成、马树人、史济斌、盛克俭、邹文樵、英徐根等,或提供编写素材,或准备思考题、习题和答案,或对某些方面进行深入探讨。还有朱洁编制了索引,邬时清、陈萍等打印了书稿,黄凯、吴湛和秦晓升等同学绘制插图。其他同仁也都积极参与,共促其成。

本教材能够出版,还得益于上海市教委的立项资助以及兄弟单位的支持。1998 年 6 月,召开了针对本教材的研讨会。高等教育出版社的朱仁和蒋栋成编审,以及天津大学宋世谟、大连理工大学傅玉普、浙江大学徐铸德、北京化工大学张常群、华南理工大学霍瑞贞、石油大学吴肇亮、四川大学卫永祉、北京理工大学王正刚、青岛化工学院张积树、贵州工业大学曾祥钦、浙江工业大学沈立晟、北京石油化工学院李汝雄、西南石油学院杨世琰、西北大学赫修德、宁夏工学院姬鸿

斌等 27 所高校的 35 位专家教授,提出了宝贵的修改意见,出版之前又蒙北京大学韩德刚教授和高盘良教授仔细审阅,对于提高本教材的质量起了很大的作用。

衷心希望我们的工作能为繁荣我国高等教育事业作出一定的贡献。

编者于上海华东理工大学

1999 年 1 月

目 录

绪论	(1)
----------	-----

平 衡 篇

第1章 物质的 pVT 关系和热性质	(7)
----------------------------	-----

本章要求	(7)
------------	-----

1.1 引言	(8)
--------------	-----

1.2 系统的状态和状态函数	(10)
----------------------	------

I. 物质的 pVT 关系和相变现象	(14)
----------------------------	------

1.3 流体的 pVT 状态图, 气液相变和临界现象	(14)
------------------------------------	------

1.4 包括气液固三相的 pVT 状态图和相图	(19)
---------------------------------	------

1.5 范德华方程	(23)
-----------------	------

1.6 普遍化计算和对应状态原理	(26)
------------------------	------

1.7 维里方程	(30)
----------------	------

II. 物质的热性质	(31)
------------------	------

1.8 热力学第一定律	(31)
-------------------	------

1.9 标准热容	(35)
----------------	------

1.10 标准相变焓	(38)
------------------	------

1.11 标准生成焓和标准燃烧焓	(40)
------------------------	------

1.12 标准熵	(43)
----------------	------

1.13 热性质数据的来源	(44)
---------------------	------

参考书	(49)
-----------	------

数据	(49)
----------	------

思考题	(49)
-----------	------

习题	(51)
----------	------

第2章 热力学定律和热力学基本方程	(54)
-------------------------	------

本章要求	(54)
------------	------

2.1 引言	(55)
--------------	------

I. 热力学基本原理	(57)
------------------	------

2.2 热力学第二定律	(57)
-------------------	------

2.3 卡诺循环和卡诺定理	(60)
---------------------	------

2.4 克劳修斯不等式和可逆性判据	(63)
-------------------------	------

2.5 熵与熵增原理	(66)
2.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	(69)
2.7 热力学基本方程	(71)
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	(82)
2.10 相变化中热力学函数的变化	(84)
2.11 热力学第三定律	(89)
2.12 化学反应中的热力学函数变化	(93)
III. 两类应用	(96)
2.13 平衡判据	(96)
2.14 单元系统的相平衡, 克拉佩龙-克劳修斯方程	(98)
2.15 能量的有效利用	(101)
参考书	(109)
思考题	(109)
习题	(110)
第3章 多组分系统的热力学, 逸度和活度	(115)
本章要求	(115)
3.1 引言	(116)
I. 多组分系统的热力学	(118)
3.2 偏摩尔量	(118)
3.3 化学势与多组分系统的热力学基本方程	(125)
3.4 平衡判据与平衡条件	(128)
3.5 相律	(131)
II. 逸度、活度和混合性质	(134)
3.6 化学势与逸度	(134)
3.7 逸度和逸度因子的求取	(138)
3.8 稀溶液的气液平衡, 拉乌尔定律和亨利定律	(142)
3.9 理想混合物(理想溶液)和理想稀溶液	(144)
3.10 化学势与活度(1)	(146)
3.11 活度和活度因子的求取	(149)
3.12 化学势与活度(2)	(150)
3.13 混合性质与超额函数	(157)
参考书	(161)
思考题	(161)
习题	(162)
第4章 相平衡	(165)

本章要求	(165)
4.1 引言	(166)
I. 多组分系统的相图	(168)
4.2 两组分系统的气液平衡相图	(168)
4.3 两组分系统的高压气液平衡相图	(174)
4.4 两组分系统的气液液平衡相图	(176)
4.5 两组分系统的液固平衡相图	(181)
4.6 三组分系统的液液平衡相图	(188)
4.7 三组分系统的液固平衡相图	(192)
II. 相平衡热力学和计算	(194)
4.8 相平衡计算	(194)
4.9 稀溶液的依数性	(199)
4.10 高级相变	(203)
参考书	(205)
数据	(206)
思考题	(206)
习题	(207)
第5章 化学平衡	(211)
本章要求	(211)
5.1 引言	(212)
I. 各类平衡常数及其应用	(213)
5.2 标准平衡常数	(213)
5.3 气相化学反应的平衡常数	(215)
5.4 液态或固态混合物中化学反应的平衡常数	(221)
5.5 溶液中化学反应的平衡常数	(223)
5.6 有纯液体或纯固体参加的多相化学反应的平衡常数	(226)
5.7 化学反应的方向和限度, 等温方程	(228)
5.8 同时平衡	(233)
II. 平衡常数计算	(235)
5.9 温度对平衡常数的影响	(236)
5.10 用热性质数据计算平衡常数	(237)
参考书	(240)
思考题	(240)
习题	(242)

速 率 篇

第6章 传递现象	(247)
----------------	-------

本章要求	(247)
6.1 引言	(248)
I. 传递现象的基本原理	(252)
6.2 费克定律、傅里叶定律和牛顿定律	(252)
6.3 非恒稳态传递过程	(258)
6.4 布朗运动	(261)
6.5 热扩散和达福尔效应	(264)
II. 不可逆过程热力学	(265)
6.6 不可逆过程的熵产生率	(265)
6.7 线性唯象关系和昂色格倒易关系	(270)
6.8 不可逆过程热力学对传递现象的应用	(272)
III. 传递性质	(275)
6.9 传递性质的实验测定	(275)
6.10 传递性质的理论和半经验方法	(280)
参考书	(283)
数据	(284)
思考题	(284)
习题	(284)
第7章 化学动力学	(286)
本章要求	(286)
7.1 引言	(287)
I. 化学动力学基本原理	(291)
7.2 化学反应的速率	(291)
7.3 反应速率方程	(292)
7.4 反应速率方程的积分形式	(294)
7.5 对峙反应	(301)
7.6 连串反应	(304)
7.7 平行反应	(307)
7.8 温度对反应速率的影响	(309)
II. 动力学实验方法和数据处理	(313)
7.9 动力学实验方法	(313)
7.10 动力学实验数据的处理	(314)
7.11 快速反应的实验方法	(320)
III. 动力学理论方法和半经验方法	(323)
7.12 反应机理与速率方程	(323)
7.13 基元反应速率理论概要	(328)
7.14 单分子反应	(332)

7.15 微观可逆性和精细平衡原理	(334)
7.16 半经验方法	(335)
参考书	(340)
数据	(340)
思考题	(341)
习题	(341)
第8章 各类反应的动力学	(347)
本章要求	(347)
8.1 引言	(348)
8.2 溶液中的化学反应	(348)
8.3 扩散与化学反应	(354)
8.4 聚合反应	(357)
8.5 燃烧与爆炸	(364)
8.6 均相催化反应	(367)
8.7 酶催化反应	(371)
8.8 光化学反应	(374)
8.9 连续式反应器	(377)
8.10 化学振荡与混沌	(380)
参考书	(387)
思考题	(388)
习题	(388)

绪 论

物理化学是化学科学中的一个学科,是化学科学的理论基础。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。

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。

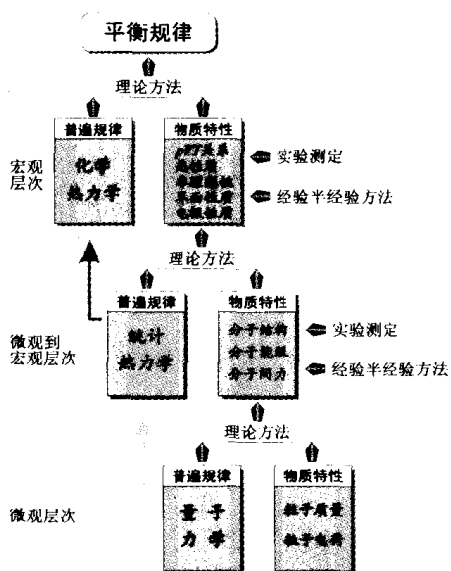


图0-1 研究平衡规律的框架

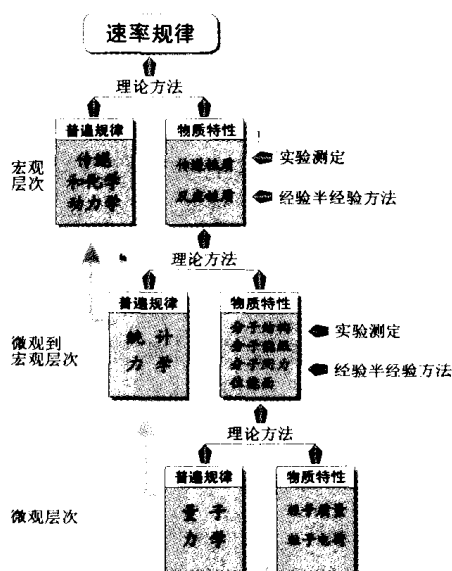


图0-2 研究速率规律的框架

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、相变热、生成热和熵;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、粘度和扩散系数;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,如密度测量、量热、相平衡化学平衡测定、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、基团加和法以及同系线性规律等;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层次,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、偶极力以及氢键等。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;二是经验和半经验方法,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。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。

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。至于是否可以从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。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,我们往往只能学习其中少量最精华的部分。但是有了框架,熟悉了典型的内容,以后通过长期的自学,就可以掌握广博而贯通的知识,并用来进行创造性的工作。

全书分为五篇共 18 章。

平衡篇共五章,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。

速率篇共三章,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,综合讨论宏观层次的普遍规律和有关物质特性,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。

结构篇共三章,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,和第 11 章波谱原理。它们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层次的理论方法时,所必须结合的微观的物质特性。

统计篇共三章,介绍从微观到宏观层次的理论方法。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进一步从理论上研究传递性质和反应速率性质。

扩展篇共四章。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,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上有关平衡和速率的章节中去。但它们都已形成独立的分支学科,因此还是单独讨论为宜。在每一章中,将综合介绍平衡和速率的规律。

本书特别注意应用性和实践性,注意定量运算和经验半经验方法,并注意与后续课程的关系。各专业可根据自己的特点,对内容加以选择取舍。例如若不学微观层次的内容,则可跳过第 9、10、11 等三章,不会产生困难,这是因为在第 12 章中也有微观的物质特性的简要介绍。又如若不学第 14 章速率理论,第 7 章化学动力学中也有反应速率理论的概要介绍。

每章之后有思考题、习题,书后有习题答案,每章还附有进一步阅读的参考书目备查。此外,还配套出版了《物理化学教学指南》和多媒体课堂教学光盘,其中有教材使用说明、思考题和习题解答等。

平衡篇

平衡是过程的极限。在一定条件下,任何实际过程都是从不平衡状态趋向于平衡状态。本篇在宏观层次上介绍化学变化包括 pVT 变化和相变化达到平衡时的特征和规律。



第 1 章 物质的 pVT 关系和热性质

本章要求

1.1 引言

1.2 系统的状态和状态函数

I. 物质的 pVT 关系和相变现象

1.3 流体的 pVT 状态图, 气液相变和临界现象

1.4 包括气液固三相的 pVT 状态图和相图

1.5 范德华方程

1.6 普遍化计算和对应状态原理

1.7 维里方程

II. 物质的热性质

1.8 热力学第一定律

1.9 标准热容

1.10 标准相变焓

1.11 标准生成焓和标准燃烧焓

1.12 标准熵

1.13 热性质数据的来源

参考书

数据

思考题

习题

本章要求

1. 理解 pVT 关系和热性质是物质的两类基本的宏观平衡性质。它们是分子的热运动和分子间的相互作用在宏观上的反映。
2. 掌握系统、环境、状态、平衡态、状态函数、强度性质、广延性质等基本概念, 以及状态方程的含义。
3. 对于 pVT 关系的实验规律: 要求掌握流体的 pVT 状态图、 pV 图和压缩因子图的特点, 气液相变和气液临界现象的特征, 以及饱和蒸气压、沸点和临界参数的意义。要求理解包括气液固三相的 pVT 状态图, 掌握 pT 相图的特点以及三相点的意义, 理解稳定平衡和亚稳平衡的区别。
4. 对于 pVT 关系的半经验方法: 先复习范德华方程。进一步要理解这一方程对气液相变的应用。了解什么是双节线, 什么是旋节线。理解如何对范德华方程实现普遍化。掌握 pVT 关系的普遍化计算方法。理解对应状态原理。
5. 复习热力学第一定律。掌握功、热、热力学能、焓等的定义和相互关系, $Q_V = \Delta U$ 、 $Q_p = \Delta H$ 的条件和应用, 以及热力学标准状态的定义和意义。
6. 复习各类热性质。掌握标准摩尔定容热容、标准摩尔定压热容、标准摩尔相变焓、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓和标准熵的定义和应用。
7. 了解热性质的实验测定原理以及一些半经验方法, 主要是基团加和法。
8. 对于研究 pVT 关系和热性质的理论方法, 知道它们要应用以后将要学习的统计力学和量子力学。