



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

物 理 化 学

下 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

下册 第四版

胡 英 主编

吕瑞东 刘国杰 叶汝强 等编

8013/10



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

(京)112 号

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 下册/胡英主编.—4 版.—北京:高等教育出版社,1999

ISBN 7-04-007552-0

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 18686 号

物理化学 下册(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

开 本 787×1092 1/16

版 次 1979 年 8 月第 1 版

印 张 24.5

1999 年 11 月第 4 版

字 数 450 000

印 次 1999 年 11 月第 1 次印刷

插 页 1

定 价 38.80 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



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。

责任编辑	殷继祖
封面设计	张楠
责任绘图	叶汝强
版式设计	马静如
责任校对	康晓燕
责任印制	杨明

目 录

统 计 篇

第 12 章 独立子系统的统计热力学	3
本章要求	3
12.1 引言	4
I. 统计力学原理	7
12.2 微观状态的描述	7
12.3 统计力学的基本假定	11
12.4 最概然分布	12
II. 独立子系统的统计分布	18
12.5 麦克斯韦-玻耳兹曼分布	18
12.6 子配分函数	24
III. 独立子系统的热力学性质	30
12.7 独立子系统的热力学函数	30
12.8 气体的标准摩尔热容	34
12.9 原子晶体的热容	35
12.10 气体的标准摩尔熵	37
12.11 气相反应的标准平衡常数	39
参考书	42
思考题	42
习题	43
第 13 章 相倚子系统的统计热力学	45
本章要求	45
13.1 引言	46
I. 系综原理	47
13.2 统计系综理论	47
13.3 正则系综	49
13.4 正则配分函数和位形配分函数	55
II. 理论方法和分子模拟	57
13.5 分子间相互作用的位能函数	57

13.6 维里展开理论·····	59
13.7 分布函数理论·····	63
13.8 计算机分子模拟·····	68
参考书·····	72
思考题·····	73
习题·····	73
第14章 速率理论·····	75
本章要求·····	75
14.1 引言·····	76
Ⅰ. 气体分子运动学说与速率理论·····	79
14.2 麦克斯韦速率分布·····	79
14.3 碰撞数和平均自由路程·····	83
14.4 传递现象理论·····	87
14.5 反应速率的碰撞理论·····	92
Ⅱ. 位能面与过渡状态理论·····	96
14.6 位能面·····	96
14.7 过渡状态理论·····	100
Ⅲ. 分子动态学·····	105
14.8 分子动态学实验方法·····	105
14.9 分子动态学理论方法·····	107
参考书·····	114
思考题·····	114
习题·····	114

扩展篇

第15章 界面现象·····	119
本章要求·····	119
15.1 引言·····	120
15.2 界面张力和界面过剩量·····	122
Ⅰ. 界面热力学·····	129
15.3 热力学基本方程和平衡条件·····	129
15.4 拉普拉斯方程·····	131
15.5 开尔文方程·····	134
15.6 吉布斯等温方程·····	139
15.7 润湿作用·····	141
Ⅱ. 界面平衡特性·····	144
15.8 气液界面和液液界面·····	144

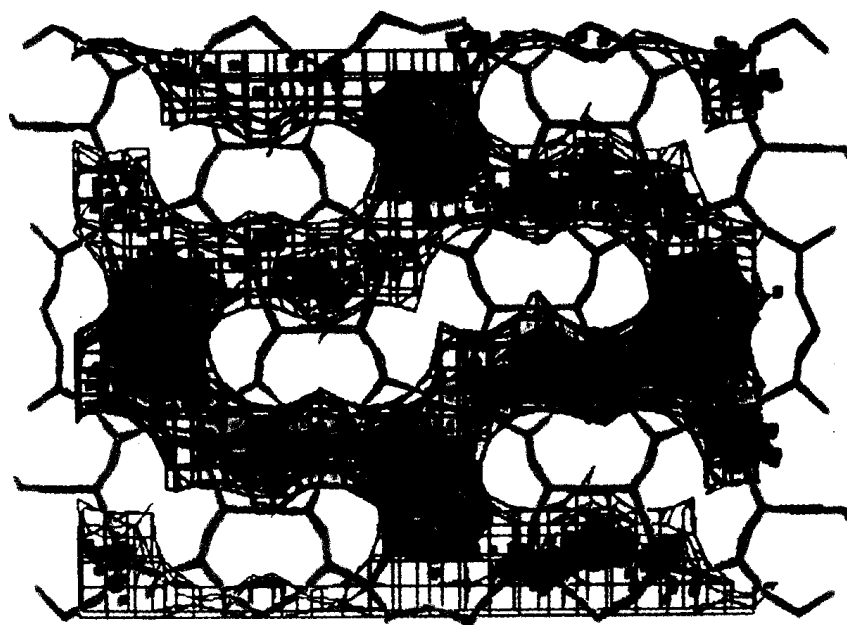
15.9 表面活性物质和表面膜	147
15.10 固体表面上的吸附作用	152
15.11 固体吸附的实验、半经验和理论方法	158
Ⅲ. 界面速率过程	165
15.12 动态界面张力	165
15.13 表面膜中的化学反应	165
15.14 多相催化作用	166
15.15 多相催化动力学	171
参考书	178
思考题	179
习题	180
第16章 电解质溶液	182
本章要求	182
16.1 引言	183
Ⅰ. 电解质溶液的平衡性质	185
16.2 电解质溶液的活度	185
16.3 电解质溶液活度的理论和半经验方法	192
16.4 电解质溶液活度的应用	197
Ⅱ. 电解质溶液的传递性质	199
16.5 电解质溶液的导电机理	199
16.6 离子的电迁移率和迁移数	201
16.7 电解质溶液的电导率	205
16.8 电导测定的其它应用	210
16.9 电解质溶液的扩散	213
16.10 电解质溶液传递性质的理论和半经验方法	219
Ⅲ. 电解质溶液的反应速率性质	221
16.11 溶液中的离子反应	221
参考书	225
数据	225
思考题	226
习题	226
第17章 电化学	228
本章要求	228
17.1 引言	229
Ⅰ. 电化学平衡	234
17.2 原电池的电动势和界面电势差	235
17.3 电化学系统的热力学	238

17.4 电池反应的电势和标准电势	240
17.5 电极反应的电势和标准电势	245
17.6 各种类型的电极和标准电池	249
17.7 电化学平衡计算	254
17.8 浓差电池和液接电势	259
II. 电极-溶液界面层理论	262
17.9 外电势、表面电势和内电势	262
17.10 表面过剩电荷和双电层电容	263
17.11 双电层模型和外电势	266
17.12 电极反应的绝对电势	269
III. 电化学动力学	272
17.13 反应速率、电流和电势的相互关系	272
17.14 极化现象与超电势	274
17.15 应用举例	280
17.16 电极反应的过渡状态理论	283
参考书	291
思考题	291
习题	292
第 18 章 胶体	295
本章要求	295
18.1 引言	296
I. 胶体系统的稳定、制备和破坏	298
18.2 胶体系统的稳定机制	298
18.3 胶体系统的制备	304
18.4 胶体系统的破坏	306
II. 胶体系统的特性	309
18.5 胶体系统的相平衡性质	309
18.6 胶体系统的动力性质	314
18.7 胶体系统的动电性质	316
18.8 胶体系统的流变性质	319
18.9 胶体系统的光学性质	323
III. 其它胶体系统	325
18.10 缔合胶体	325
18.11 乳状液和泡沫	328
18.12 凝胶	331
参考书	333
思考题	334

习题.....	334
附 录.....	336
习题答案	349
索引与中英文对照	357
后记	380

统计篇

统计篇的内容属于从微观到宏观的层次。它研究由大量微观粒子所构成的系统的平衡性质和速率性质,提供由物质的微观特性预测物质宏观性质的普遍规律和方法。



氩在低铝沸石中运动的分子模拟 (■是氩的质心)

第 12 章 独立子系统的统计热力学

本章要求

12.1 引言

I. 统计力学原理

12.2 微观状态的描述

12.3 统计力学的基本假定

12.4 最概然分布

II. 独立子系统的统计分布

12.5 麦克斯韦-玻耳兹曼分布

12.6 子配分函数

III. 独立子系统的热力学性质

12.7 独立子系统的热力学函数

12.8 气体的标准摩尔热容

12.9 原子晶体的热容

12.10 气体的标准摩尔熵

12.11 气相反应的标准平衡常数

参考书

思考题

习 题

本章要求

1. 知道什么是独立子系统,什么是相倚子系统。知道如何描述系统的微观状态,以及经典力学描述与量子力学描述的区别。
2. 知道在由微观到宏观的层次中研究独立子系统的宏观性质时,由量子力学研究的或由相应实验测定的,决定于分子质量的平动能级、决定于转动惯量的转动能级、决定于振动频率的振动能级、以及电子能级等,是需要输入的物质微观特性。
3. 理解统计力学的三个基本假定。
4. 理解独立子系统的微观状态、分布和宏观状态间的关系。
5. 理解最概然分布可以代表平衡系统中一切分布的统计规律,掌握抽取最大项法。
6. 理解麦克斯韦-玻耳兹曼分布公式及其适用条件。了解玻色-爱因斯坦和费米-狄拉克分布,以及三种分布间的关系。
7. 理解子配分函数的物理意义和析因子性质,掌握双原子分子的平动、转动和振动配分函数的计算。
8. 掌握能量和熵与子配分函数间的关系式。理解能量按自由度均分原理和玻耳兹曼关系式。
9. 了解气体标准摩尔热容的统计力学计算方法,了解原子晶体热容的爱因斯坦模型和德拜模型。
10. 了解标准摩尔熵和气相化学反应标准平衡常数的统计力学计算方法。

12.1 引言

1. 统计力学在物理化学中的地位

本书的平衡篇已详细介绍了在宏观层次上平衡的普遍规律,即化学热力学。它以由大量微观粒子构成的宏观系统作为研究对象,以四个从经验归纳得到的基本定律(第零、第一、第二和第三定律)作为基础,运用严密的演绎推理,获得了一系列具有实用价值的规律。由于其前提和逻辑都毋庸置疑,因此所得结果具有高度的可靠性和普遍性。但是热力学方法不涉及物质的微观结构和微观运动形态,因此只能得到联系各种宏观性质的一般规律而不能揭示物质的特性。例如,热力学得到 $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$,将熵在恒温下随压力的变化与体积在恒压下随温度的变化联系起来,但若来计算一个具体系统在恒温下的熵变,则必须提供物质的 pVT 关系或状态方程。又如,热力学得到 $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T$,将熵在恒压下随温度的变化与定压热容联系起来,而若要计算一个具体系统在恒压下的熵变,则必须提供物质的 C_p 数据。这些必须输入的 pVT 关系和 C_p 数据是宏观的物质特性,仅用热力学无法加以解决。

另一方面,本书的速率篇也介绍了在宏观层次上速率的普遍规律,即传递现象的原理和化学动力学。同样,在解决实际的速率问题时,还必须输入导热系数、粘度、扩散系数、反应级数、指前因子和活化能等宏观的物质特性。

从理论上研究宏观的物质特性,包括平衡性质和速率性质,要进入一个更深入的层次,即从微观到宏观的层次。这一层次的普遍规律是由统计力学所提供。统计力学是物理学的一个分支。它的一个基本出发点是:物质由大量的分子或粒子所构成,这里分子或粒子泛指分子、离子、电子、光子等各种微观粒子。宏观物质与个别的微观分子间在现象上有一个本质差别,即前者具有温度,并且在不同温度的物质间有热的传递;而后者没有温度这一概念。分子间可以通过碰撞传递能量,但它是一种力学现象,与温度无关。与温度有关的那些宏观现象称为热现象。上述那些宏观特性包括 pVT 关系、热容、反应焓、传递性质、反应速率常数等都与温度有关,都属于热现象。统计力学的另一个基本出发点则是:热现象是大量分子运动的整体表现,与热现象有关的各种宏观性质可通过对相应微观性质的研究经由统计平均得出。

由上可见,统计力学也是以由大量微观粒子构成的宏观系统作为研究对象,但它从物质的微观结构和微观运动形态出发,利用统计平均的方法来获得物质的各种宏观性质。因此,它不仅能揭示宏观现象的本质,而且还提供了预测物质的各种宏观特性的广泛可能性。它好比一座桥梁,沟通了物质的宏观性质与微观性质,沟通了热力学、传递现象、化学动力学与量子力学,使物理化学成为一门

完整的学科。

应该指出,在应用统计力学的普遍规律来研究宏观的平衡和速率性质时,仍然需要输入物质的特性,即那些决定于分子质量的平动能级、决定于转动惯量的转动能级、决定于振动频率的振动能级、以及电子能级、分子间力、反应系统的碰撞截面和位能面等微观特性。并且由于微观运动的复杂性,常需采用一定的微观运动模型,如刚性转子、谐振子等。从理论上研究微观的物质特性,是再下一个层次即微观层次的任务。本书的结构篇,已有微观层次普遍规律即量子力学的入门性介绍。

2. 发展简史

统计力学的前身是气体分子运动学说。早在 17 世纪后半叶,已经认识到气体的压力是大量气体分子与器壁碰撞的结果。1738 年,伯努利(Bernoulli D)据此导出了波义耳定律。1856 年,克雷尼希(Krönig A K)进一步运用概率论,导出气体的压力与分子质量、数密度以及运动速度间的关系式。气体分子运动学说的主要奠基者则是克劳修斯、麦克斯韦和玻耳兹曼。1857 年,克劳修斯第一次正确地证明了波义耳定律,并引入了分子均方速度、平均自由程和分子碰撞数等重要概念。1860 年,麦克斯韦第一个认识到分子速度各不相同,并得到分子速度分布定律,以后又建立了气体中传递现象的数学理论。1868 年,玻耳兹曼在速度分布定律中引进重力场,又用 H 定理证明了速度分布定律,给出了熵的统计意义,并完成了传递现象的数学理论。他们的方法以后被称为**麦克斯韦-玻耳兹曼统计法**,主要应用于分子间没有相互作用的系统,例如低压气体以及稀溶液的溶质等。它既可用于平衡性质,也可用于非平衡的速率性质。

麦克斯韦和玻耳兹曼的工作建筑在经典力学的基础之上,分子的运动由坐标和动量的连续变化来描述,因而他们的方法又称为**经典统计法**。20 世纪初诞生了量子力学,人们认识到微观粒子运动的描述应采用波函数或量子态,它们的变化通常是不连续的,相应地形成了**量子统计法**。1900 年,普朗克在推导黑体辐射方程(参见 9.2 节)时仍使用麦克斯韦-玻耳兹曼统计法,只是假设谐振子的能量是不连续的。1905 年,爱因斯坦提出光子学说,使人们有理由将黑体辐射视为光子气体来推导普朗克的辐射方程,这一推导于 1924 年由玻色(Bose S N)获得了成功,随后,并为爱因斯坦进一步推广,从而发展成**玻色-爱因斯坦量子统计法**。1926 年,费米(Fermi E)发现,涉及到电子、质子和中子等的某些物质系统,不能应用玻色-爱因斯坦统计法,其量子态受到泡利不相容原理的制约。据此,他和狄拉克(Dirac P A M)发展了另一种量子统计法,称为**费米-狄拉克量子统计法**。它能够圆满地描述金属和半导体中自由电子的行为。量子统计法和经典统计法在统计原理上并无差别,不同在于描述分子运动时所采用的力学模型,前者用量子力学,后者用经典力学。量子统计法更为严格,并且在—

定条件下,可得到经典统计法所导出的结果。以上两种量子统计法也要求粒子间没有相互作用。

对于分子间或微观粒子间有相互作用的系统,更普遍的平衡态统计力学的基本原理早在 20 世纪初即由吉布斯完成。1902 年,他出版了《统计力学的基本原理》,将麦克斯韦-玻耳兹曼统计法发展成为完整的体系,创立了统计系综理论,使统计力学的应用范围大为扩展。它原则上可应用于实际气体、流体混合物、液态和固态溶液、电解质溶液和高分子系统,以及气液和液液临界现象、超流和超导等领域。但是从实际效果来说,离完善还相当遥远。这是因为数学上的困难,使我们难以得到联系宏观平衡性质与微观特性的解析式。在 20 世纪中,已经发展了维里展开法、分布函数的积分方程法和微扰法、密度泛函法、重整化群法等,其目的都是要得到上述解析式,它们是非常活跃的研究领域。另一方面,由于计算机技术的迅速发展,人们已实现由计算机来模拟分子的运动,结合统计力学的原理,可以由微观特性出发,得到宏观性质的数值解。已经发展了两种基本的模拟方法,即蒙特卡罗法(Monte Carlo)和分子动力学法,正在引起广泛的重视。

更普遍的非平衡态统计力学几乎与平衡态的同步发展,但数学更加复杂,应用更为困难。计算机分子模拟同样是一条有效的途径。

3. 若干术语

统计物理学 即统计力学。

统计热力学 即平衡态统计力学。

独立子系统 各粒子间除可以产生弹性碰撞外,没有任何相互作用的系统。事实上,完全没有相互作用的系统是不存在的,但当粒子间作用微弱,因而可以略去时,即可称为独立子系统,或称近独立子系统。

相倚子系统 各粒子间存在相互作用的系统。

离域子系统 各粒子可在整个空间运动的系统。理想气体是一个独立的离域子系统,实际气体和液体则是相倚的离域子系统。

定域子系统 各粒子只能在固定位置附近的小范围内运动的系统。例如晶体中的原子、分子或离子,被固体表面定位吸附的气体分子等。

本章着重讨论独立子系统的统计热力学。更普遍的包括相倚子系统的统计热力学即统计系综理论,将在第 13 章作初步介绍。非平衡态统计力学仅介绍独立子系统的传递性质和反应速率的理论,见第 14 章。

本章框架

本章介绍从微观到宏观层次上平衡的普遍规律,专对独立子系统。首先是统计力学原理,包括基本假定和基本方法。然后是独立子系统的麦克斯韦-玻耳兹曼分布,它可看作基

本方程,是本章的中心。其中的子配分函数集中体现了分布的统计规律,并与微观的分子特性定量地联系。最后是应用,介绍如何从理论上由微观的物质特性预测宏观的平衡性质。全章分为三大部分:

I. 统计力学原理 从如何描述微观状态开始,概要介绍各种形式的分子运动,以及微观状态的经典力学描述和量子力学描述(12.2)。本章采用量子力学描述,主要是平动、转动、振动和电子运动,以及相应的量子数、能级和简并度等。(学过结构篇将有助于深刻理解本部分内容,跳过结构篇也无大碍。)

(1) 统计力学的三个基本假定。特别是微观状态等概率假定,有了它,才使由微观性质进行统计平均得到宏观性质成为可能(12.3)。

(2) 统计力学的基本方法。主要是最概然分布法和抽取最大项法(12.4)。分布是介于宏观状态与微观状态的中间层次,通过研究分布特别是最概然分布,并运用抽取最大项法,才使由微观状态到宏观状态的联系变得可以操作。

II. 独立子系统的统计分布

(1) 麦克斯韦-玻耳兹曼分布。是独立子系统平衡态最基本的统计分布。还简要介绍更严格的玻色-爱因斯坦分布和费米-狄拉克分布(12.5)。

(2) 子配分函数。它是统计分布规律的集中体现。可分解为平动、转动、振动、电子等运动的贡献,内含微观的分子特性(12.6)。

III. 独立子系统的热力学性质 建立宏观性质与子配分函数的关系式。实现由微观的分子特性预测宏观性质。有以下方面:

(1) 热力学函数与子配分函数的关系式(12.7)。

(2) 应用举例。有气体的标准摩尔热容(12.8)、原子晶体的热容(12.9)、气体的标准摩尔熵(12.10)、气相反应的标准平衡常数(12.11)等,可选择学习。

更普遍的相倚子系统的统计热力学在下一章介绍。

I. 统计力学原理

12.2 微观状态的描述

统计力学是联系宏观性质与微观性质的桥梁。宏观性质由宏观状态所确定。微观性质(或称微观量)则决定于微观状态,它指的是宏观系统中所有分子或粒子在某瞬间所处的运动状态的总和。

1. 分子运动形式的分类

通常所谓系统处于一定的状态,都是指宏观状态。这时,各种宏观性质如 T, p, U, S 等均具有确定的数值。然而从微观角度考察,系统仍处于瞬息万变的运动之中,各个分子在不断地改变其运动状态,系统的微观状态仍在不断地发