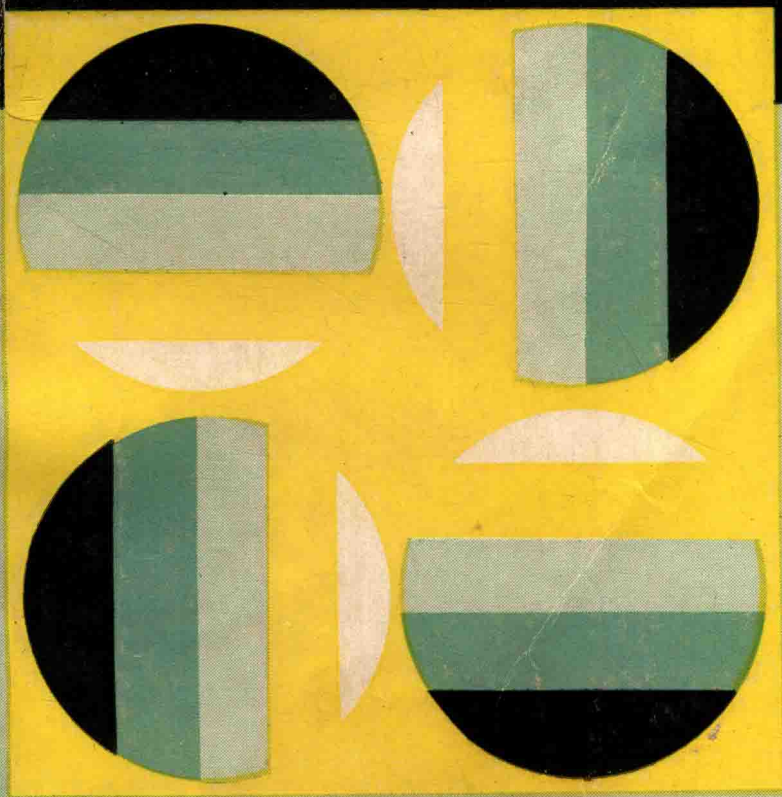


WULI
HUA XUE
JIAOCHENG

物理化学教程 上册

(修订本)



湖南教育出版社



物理化学教程

(修订本) 上册



湖南教育出版社

第一版前言

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13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6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7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4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,必须在彻底弄清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(1983)
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，希望读者随时指出，以便再版时修正和提高。

姚允斌 朱志昂

1983年12月

第二版前言

本书第一版问世以来，得到国内各院校广大师生的热情关怀和指导，提出了许多宝贵意见和建议，为这次再版修订工作提供了一些良好的素材。为此，作者深表谢意。

本书第二版与第一版相比，有如下的不同：对物理化学的量的符号和单位，全部采用国家标准GB3102.8—82的规定和IUPAC的建议；上册内容中的第四章改名为“热力学标准态和标准热力学函数”，第六章改名为“混合物和溶液”，以适应国家标准中的规定，删去了“统计力学基本原理”中的“巨正则系综”等节的内容；下册内容补充得较多，特别是化学动力学方面的内容分为3章编写，“电化学”单独设章，“胶体化学”从“界面现象”中分出，也单独设章，删去了“输运过程”一章，其中的“电导”一节归入“电化学”一章内。全书共14章，上册仍为6章，下册增为8章。这样的编写体系和内容上的增删，是出于对目前理院校物理化学教学大纲的考虑，有利于师生们的教学。每章后的习题数量也有所增补，主要补充一些教学上的基本习题，便于学生的作业由易到难。

由于编写时间匆促，修订工作尚不尽完善。作者期望广大读者对本书中的错误、缺点和不妥之处，随时提出意见和建议，促使本书的质量不断提高，在此作者表示衷心的感谢。

姚允斌 朱志昂

1990年7月于

天津南开大学化学系

目 录

第一章 气体	(1)
一、理想气体	(1)
§ 1—1 波义尔定律.....	(2)
§ 1—2 盖·吕萨克定律.....	(4)
§ 1—3 亚佛加德罗定律.....	(6)
§ 1—4 理想气体状态方程式.....	(8)
§ 1—5 气体常数.....	(9)
§ 1—6 混合理想气体定律.....	(13)
二、实际气体	(16)
§ 1—7 实际气体与 Boyle 定律的偏差.....	(16)
§ 1—8 实际气体状态方程式.....	(18)
§ 1—9 实际气体等温线.....	(23)
§ 1—10 临界状态.....	(25)
§ 1—11 对比状态定律.....	(28)
§ 1—12 其他状态方程式.....	(31)
第二章 热力学第一定律	(36)
§ 2—1 引言.....	(36)
§ 2—2 热力学术语和某些基本概念.....	(38)
§ 2—3 温度.....	(62)
§ 2—4 热力学第一定律.....	(67)
§ 2—5 内能的改变与体系的某些性质改变的关系	(72)

§ 2—6	恒容下体系状态的变化——恒容过程	(73)
§ 2—7	$(\partial U/\partial V)_T$ 的测定——Joule实验	(74)
§ 2—8	恒压下体系状态的变化——恒压过程	(78)
§ 2—9	C_p 与 C_V 的关系	(82)
§ 2—10	$(\partial H/\partial p)_T$ 的测定——Joule—Thomson实验	(85)
§ 2—11	等焓线和转换曲线	(89)
§ 2—12	绝热体系的状态变化——绝热过程	(93)
§ 2—13	热力学第一定律的某些物理量的计算	(100)
第三章	热力学第二定律	(115)
§ 3—1	引言	(115)
§ 3—2	自发过程	(116)
§ 3—3	卡诺循环	(120)
§ 3—4	热力学第二定律	(126)
§ 3—5	热力学温标	(130)
§ 3—6	熵函数	(133)
§ 3—7	Clausius不等式	(137)
§ 3—8	熵变的计算	(139)
§ 3—9	熵增加原理	(147)
§ 3—10	熵产生原理	(155)
§ 3—11	非平衡体系的热力学性质	(158)
§ 3—12	亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	(162)
§ 3—13	恒定组成封闭体系的热力学关系式	(168)
§ 3—14	化学势	(181)
§ 3—15	热力学平衡条件	(187)
§ 3—16	气体的化学势	(194)
第四章	热力学标准态和标准热力学函数	(215)
§ 4—1	热力学标准态	(215)
§ 4—2	标准摩尔焓	(216)

§ 4—3	标准摩尔反应热	(222)
§ 4—4	自键焓估算生成热	(227)
§ 4—5	反应热与温度的关系	(234)
§ 4—6	标准摩尔熵——热力学第三定律	(237)
§ 4—7	标准摩尔吉氏自由能	(244)
第五章 统计力学基本原理		(255)
§ 5—1	引言	(255)
§ 5—2	预备知识	(258)
§ 5—3	近独立粒子体系的统计规律性	(272)
§ 5—4	近独立粒子体系的热力学性质	(305)
§ 5—5	近独立非定域分子配分函数	(313)
§ 5—6	理想气体	(342)
§ 5—7	正则系综	(348)
§ 5—8	热力学定律的统计力学解释	(358)
§ 5—9	晶体统计力学	(372)
第六章 混合物和溶液		(388)
§ 6—1	组成表示法	(388)
§ 6—2	偏摩尔量	(390)
§ 6—3	Gibbs—Duhem 公式	(394)
§ 6—4	混合过程的热力学	(397)
§ 6—5	理想混合物	(404)
§ 6—6	溶液	(411)
§ 6—7	理想稀溶液	(417)
§ 6—8	超额函数	(421)
§ 6—9	电解质溶液	(424)
§ 6—10	Debye—Hückel 极限定律	(431)
§ 6—11	多组分体系中组分的热力学函数的规定值	(434)
§ 6—12	溶液的依数性	(442)

§ 6—13 混合物和溶液统计力学.....	(452)
附录	(488)
一、国际单位制	(488)
二、常用物理常数	(491)
三、一些物质的标准热力学函数	(492)
四、标准电极电势	(509)
五、元素的相对原子质量表	(514)
六、GB—3102.8—82 物理化学和分子物理学的量和单位	(515)

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)。

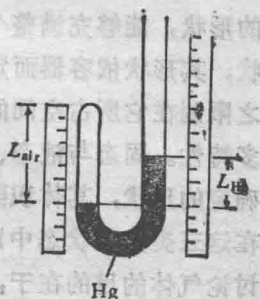


图1—1 测定气体压力和体积的关系的装置

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, 通常用 p 对 V 作图来表示。图1—2表示所得的曲线, 称为等温线(iso-

表1—1

空气的压力和体积的关系*

L_{air} 任意单位	L_{Hg} 英 寸	$L_{Hg} + 29\frac{1}{8}$ 英 寸	$[L_{Hg} + 29\frac{1}{8}]L_{air}$
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)

therm)。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定律有时用数学式表示如下:

$$p_1V_1 = p_2V_2 = p_3V_3 = \dots p_iV_i = K \quad (1-2)$$

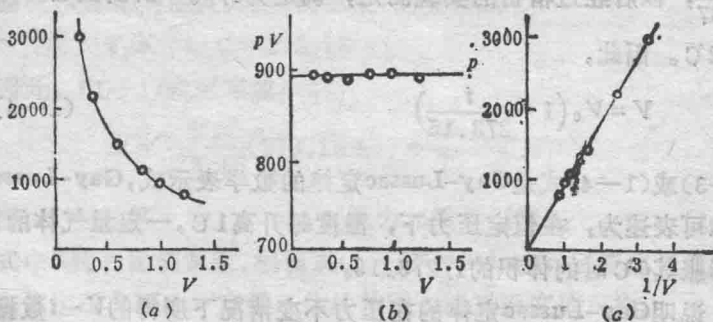


图1—2 服从Boyle定律的气体等温线

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100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

$= \frac{1}{267}$ ，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，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 $0^\circ C$ 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 $V_0/$

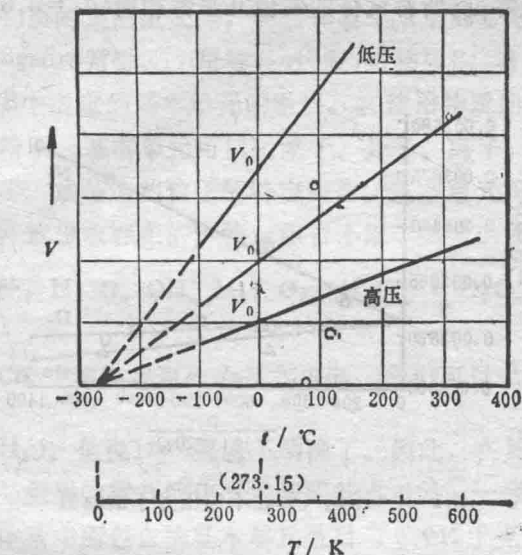


图1—3 不同恒定压力下,一定量气体的体积与温度的关系。

所有等压线的斜率都等于 $V_0/273.15$ 。

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

$$T/\text{K} = t/^{\circ}\text{C} + 273.15$$

因此,(1—4)式可写成:

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

或 $V/T = K$ (压力和质量恒定) (1—5)

式中 K 代表比例常数。根据式(1—5)Gay-Lussac定律也可表述为:在恒定压力下,一定量气体的体积与绝对温度成正比。

与Boyle定律一样,后来经过更广泛和更精密的实验测定,发

现气体只能在低压下才能服从 Gay-Lussac 定律。图1-4表示不同气体在压力逐渐降低时的 α_0 的测定结果。由图所示结果可知，在压力外推至零处，所有气体的 α_0 值几乎都相同 ($\alpha_0 = 3.6610 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)。

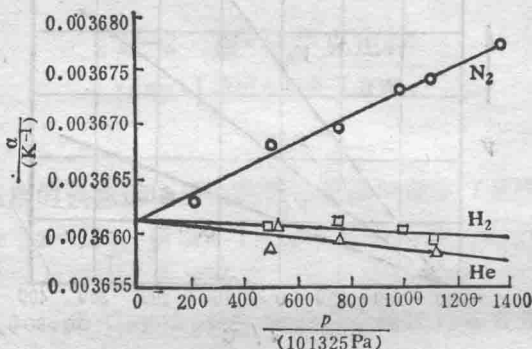


图1-4 不同气体在不同压力下的 α_0 值

§ 1-3 亚佛加德罗定律 Avogadro's Law

1811年意大利人 Amadeo 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。用数学式表示，即

$$V/N = K \quad (\text{温度和压力恒定}) \quad (1-6)$$

式中 N 代表气体的分子数， K 代表比例常数。如果气体的物质的量是1摩尔，则在同温同压下，1摩尔不同气体的体积和所含分子数也都是相同的。1摩尔气体所占的体积称为摩尔体积 V_m (molar volume), $V_m \equiv V/n$ 。

关于摩尔的概念是十分重要的，它经常被用于物理化学中。摩尔 (mole) 是国际单位制 (SI units) 中物质的量 (amount of su-

stance) 的单位, 用符号 mol 代表。物质的量是在量纲上独立的 7 个基本物理量之一, 它不是由其它量导出来的, 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 Avogadro 常数 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、H₂、O₂、H₂O、 $\frac{1}{2}$ H₂O、(2H₂ + O₂)、

Ca²⁺、 $\frac{1}{2}$ Ca²⁺ 等等都可作为基本单元。我们可以说 1 mol H₂ 或

0.5 mol (2H₂), 但说 1 mol 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 千克 ¹²C 中 ¹²C 原子数目相等, 这个数目称为 Avogadro 数。经各种实验测定的 Avogadro 数为 6.0221367×10^{23} 。Avogadro 数是一个纯数, 没有单位, 而 Avogadro 常数是有单位的, 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, 决不是指一般的宏观物体或物, 而是指原子、分子…的基本单元。

应该指出, 在一个广度量 X 名称前的形容词“摩尔 (的)” (molar) 的意义只限于“除以物质的量 n ”, 即摩尔量 $X_m \equiv X/n$ 。例如, 摩尔体积 $V_m \equiv V/n$, 摩尔质量 $M \equiv m/n$, 摩尔热容 $C_m \equiv C/n$ 等。摩尔量名称中的形容词“摩尔”, 不应该理解成物质的量的 SI 单位的摩尔 (mole), 不应该将形容词“摩尔”理解成为“每摩尔” (mol⁻¹) 的意思。这是因为任何一个量的定义不应该包含或暗含某个特定单位。根据摩尔量的定义, 我们只能理解成为每单位物质的量的意思, 至于物质的量选用什么单位, 完全是任意的, 它不是定义摩尔量的条件。