

高等学校试用教材

物理化学

第二册

李吕辉 张振安 等编

高等教育出版社

高等学校试用教材

物 理 化 学

第 二 册

李吕辉 张报安 等编

高等教育出版社

本书按照 1980 年修订的高等工业学校物理化学教学大纲(草案)(150学时)编写的。全书分三册出版,第一册为化学热力学,第二册包括统计热力学、化学动力学、电化学和界面现象等,第三册为结构化学。

本书选材上基本以教学大纲规定内容为依据,叙述上力图讲清基本概念、基本原理和基本方法。在章节顺序及内容安排上考虑了便于教师可作灵活调整。书中各章习题分为基本习题和选作习题两部分。书末附有习题答案、附录和索引。

本书可供高等工业学校化工类各专业以及要求相当的其它专业作教材使用,也可供有关教学、科技人员参考。

本书经高等工业学校化学教材编审委员会物理化学编审小组主持的审稿会议审稿,并经营文德、莫之光复审,同意作为高等学校试用教材出版。

高等学校试用教材

物 理 化 学

第 二 册

李吕辉 张报安 等编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 10.625 字数 256,000

1984 年 3 月第 1 版 1984 年 10 月第 1 次印刷

印数 00,001—10,300

书号 13010·0999 定价 1.65 元

编者说明

本书基本按照高等工科院校 150 学时《物理化学教学大纲》编写，供高等工科院校化工类各专业及相近专业的物理化学课程教学使用。本册的初稿与第一册初稿一起于 1983 年 4 月在杭州由高等学校工科化学教材编审委员会物理化学编审小组召开的审稿会审稿，会上提出许多宝贵意见。修改稿由誉文德教授和莫之光副教授主持复审，提出了很好的修改意见。

本书由李吕辉担任主编。参加本册执笔的有：李吕辉（第十章）、张报安（第十一、十二、十三、十四、十五、十六章的初稿）。初稿经审稿会审查后，因张报安同志另有任务，又分别由李吕辉（第十章）、金玳（第十一、十二章）、吴翔（第十三章）、程兰征（第十四章）、靳长德（第十五章）、傅玉普（第十六章）、周卓华（第十二章中的光化学部分）、秦文渝（全部习题）等同志根据审稿会上提出的意见和教学大纲的要求对初稿进行了修改。

薛祚中和韩宝华同志阅读了部分章节，提出了改进意见；教研室许多同志曾参与书稿的讨论、绘图、抄写等工作。

由于编者的水平和经验所限，难免存在缺点和错误，望广大读者批评指正。

关于物理化学参考书、实验参考书、习题集和手册等已在第一册绪论里刊出。这里补充一些第二册的分章参考书：

1. 唐有祺，《统计力学及其在物理化学中的应用》，科学出版社，1964。

2. R. P. H. 加塞, W. G. 理查兹著, 曾实译, 《熵与能级》, 人民教育出版社, 1982。
3. 王琪, 《化学动力学导论》, 吉林人民出版社, 1982。
4. K. J. Laidler, Chemical Kinetics, (second Edition), McGraw Hill Book Company, 1965.
5. 北京大学物理化学教研组, 《胶体化学》, 人民教育出版社, 1961。
6. D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", (second Edition), Butterworths, 1970.
7. 郭鹤桐, 《电化学》, 高等教育出版社, 1965。
8. 杨文治, 《电化学基础》, 北京大学出版社, 1982。

编者

1983年10月

目 录(第二册)

第十章 统计热力学初步	1
10.1 引言.....	1
10.2 量子力学的能级公式.....	2
10.3 能量的分布.....	10
10.4 功、热及熵.....	20
10.5 热力学函数与配分函数的关系.....	24
10.6 分子配分函数的计算.....	25
10.7 理想气体反应的平衡常数.....	35
10.8 熵的计算.....	39
*10.9 关于系综概念.....	44
*10.10 经典统计力学对状态的描述及配分函数的计算.....	47
附录10.1 用排列和组合原理求分布的微观状态数.....	52
附录10.2 式(10-6m)中参数 β 的确定.....	54
附录10.3 几个定积分公式.....	55
习题.....	55
第十一章 化学动力学基础	58
11.1 反应速率的表示.....	59
11.2 化学反应的速率方程.....	62
11.3 速率方程的积分形式.....	65
11.4 反应级数的测定.....	71
11.5 温度对反应速率的影响(阿仑尼乌斯方程).....	80
附录11.1 阿仑尼乌斯关于活化分子和活化能的思想.....	89
附录11.2 流动物系.....	90
习题.....	92
第十二章 复杂反应动力学及机理	97

12.1	平行反应	97
12.2	对行反应	99
12.3	连串反应	105
12.4	预平衡近似法和稳态近似法	107
12.5	复杂反应的活化能(表观活化能)	110
12.6	链反应	112
12.7	光化学反应	119
附录12.1	连串反应速率方程的解	131
	习题	131
第十三章	反应速率理论及实验新技术	137
13.1	简单碰撞理论	137
13.2	活化络合物理论	143
13.3	单分子反应和三分子反应	159
13.4	溶液中的反应	162
*13.5	分子束实验技术	165
*13.6	快速反应实验技术	167
	习题	170
第十四章	界面现象	172
14.1	比表面自由能(表面张力)	173
14.2	液体的表面现象	176
14.3	新相生成与亚稳状态	179
14.4	溶液界面上的吸附	182
14.5	润湿现象	187
14.6	表面活性剂	194
14.7	带电界面的双电层结构	199
14.8	胶体分散体系的界面现象	203
	习题	214
第十五章	吸附与催化	218
(一)	固体表面上的吸附	218
15.1	物理吸附与化学吸附	218
15.2	吸附曲线	221

15.3	兰缪尔吸附等温式·····	222
15.4	BET 多分子层吸附等温式·····	225
15.5	不均匀表面的吸附等温式·····	228
(二)	催化作用·····	229
15.6	催化剂与催化作用·····	229
15.7	多相催化反应的一般机理和动力学·····	237
15.8	固体催化剂的一般知识·····	242
15.9	催化剂活性中心的概念·····	246
	习题·····	249
第十六章	电化学 ·····	252
(一)	电解质溶液的性质·····	252
16.1	电导、电导率和摩尔电导率·····	253
16.2	离子在电场中的运动速率与电导·····	258
16.3	离子的平均活度系数和离子强度·····	263
16.4	电解质溶液的离子互吸理论·····	269
(二)	电池·····	273
16.5	电池正、负极的规定和常用电极的类型·····	274
16.6	相界面上电势差的产生·····	277
16.7	可逆电池电动势的测定·····	279
16.8	由测量的电动势计算反应的自由焓变、熵变及焓变·····	284
16.9	能斯特方程式(电动势与活度的关系)·····	286
16.10	标准电极电势·····	289
16.11	浓差电池·····	294
16.12	实验中几种常用电极·····	295
16.13	电动势测定的应用举例·····	300
16.14	几种实用电池·····	303
(三)	电极过程·····	305
16.15	电解池的分解电压·····	305
16.16	极化现象和超电势·····	308
16.17	浓差超电势与活化超电势·····	310
16.18	电极反应的竞争·····	311
	习题·····	313

习题答案.....	318
附录.....	320
附录 I 关于量和单位的写法.....	320
附录 II 关于《中华人民共和国法定计量单位》.....	321
附录 III 关于《GB3102.8-82——物理化学和分子物理学 的量和单位》.....	322
索引.....	326

第十章

统计热力学初步

10.1 引言

热力学研究温度、压力、内能、熵等宏观性质以及它们之间规律性的联系。这些宏观性质是该物系中大群原子或分子的行为的统计结果或总体表现。能否根据原子或分子的性质（如质量、能量、相互吸引及排斥作用的规律等），来解释或预言原子或分子的集合的宏观性质？这就要探求关联微观性质与宏观性质的规律。这就是统计力学要研究的问题。统计力学是研究微观粒子运动规律的量子力学与研究宏观性质的热力学之间的桥梁。关于原子或分子微观性质的理论（如能级公式等）或数据（如振动频率、键长等）是量子力学和光谱学研究的内容。

统计力学把光谱学和量子力学得到的结论和公式，作为已知的材料加以引用，而不再行推导。有时由于对物质微观结构的认识还不足，或者情况过于复杂，而不得不作一些假设，但假设是否合适，最后要由它论证的结果是否符合实际来检验。

聚集成气体、液体或晶体的分子、原子或离子，在本章中统称为粒子或简称为“子”。一个理想的气体模型是假设分子之间没有相互吸引和排斥的作用，使得物系的总能量可以表示为各个分子的能量之和；而分子在相互碰撞的瞬间可以交换能量，使得整个物系有可能达到平衡态。这样的物系称为近独立子物系，或简称独立子物系（或独立子系）。独立子系的理论处理比较简单；由光谱

数据应用统计力学方法计算理想气体的热力学函数，常比用热力学实验数据计算的结果更好。一个理想的固体模型是假设粒子的平衡位置排列成为一个有规律的晶体点阵，每个粒子在它们的平衡位置附近作微小的简谐振动，并且假设各个粒子的振动是互相独立的。

真实气体和液体中的分子是非独立子。非独立子物系的能量包括与各个分子的空间坐标均有关的势能函数。这方面的理论处理比较困难，仍是人们积极研究的课题。

设有含 N 个分子的理想气体物系。若每个分子许可的能量为 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ ；一个分子具有能量 ε_i 的几率为 γ_i (或者说能量为 ε_i 的分子占的分数为 γ_i)；则分子的平均能量 $\langle \varepsilon \rangle = \sum_i \gamma_i \varepsilon_i$ ，物系的总能量 $E = N \sum_i \gamma_i \varepsilon_i$ 。这里，求 ε_i 要用光谱学结果和量子力学方法，而求 γ_i 就要用统计热力学方法。

10.2 量子力学的能级公式

在讲统计力学方法之前，先简单介绍量子力学中得到的关于平动、转动和振动能级的公式，以便以后引用。

分子的运动包括平动、转动、振动、分子中电子的运动及核内粒子的运动；因此分子的能量是这些运动的能量的总和。对独立子物系就不必考虑分子间相互作用的势能了。

10.2.1 平动能 ε_t

在空间运动的分子称为三维平动子(如气体分子)；在平面上运动的称为二维平动子(如液体表面上吸附的分子)；在直线上运动的则为一维平动子。

按照经典力学，物体平动能量为 $\frac{1}{2}mv^2$ ；速度 v 可连续变化，

因此能量也可连续变化。根据量子力学, 限制在一定范围内运动的平动子, 其平动能是量子化的(即许可的能量是一系列不连续的数值)。

在长度为 a 的直线区间内自由运动的一维平动子,

$$\varepsilon_t = \frac{n_x^2}{a^2} \frac{h^2}{8m} \quad (10-1a)$$

在长及宽各为 a 及 b 的平面上运动的二维平动子

$$\varepsilon_t = \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) \frac{h^2}{8m} \quad (10-1b)$$

在长、宽、高为 a, b, c 的空间内运动的三维平动子

$$\varepsilon_t = \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \frac{h^2}{8m} \quad (10-1c)$$

式中 m 为分子的质量; h 为普朗克(Planck)常数 ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$); n_x, n_y, n_z 称平动量子数, 可取 $1, 2, 3, \dots$ 等任一整数。

若 $a = b = c$, 则上式变为

$$\varepsilon_t = \frac{n^2}{V^{2/3}} \frac{h^2}{8m} \quad (10-1d)$$

式中体积 $V = a^3$; $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ 。平动能级间隔约为

$$\Delta \varepsilon_t \approx \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \quad (10-1e)$$

以CO分子为例, $m = (28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) / (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \approx 5 \times 10^{-26} \text{ kg}$ 。设 $V = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$, 则

$$\Delta \varepsilon_t \approx \frac{(6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8(5 \times 10^{-26} \text{ kg})(10^{-3} \text{ m}^3)^{2/3}} \approx 10^{-40} \text{ J}$$

(注意: 上面应用了如下单位换算关系:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 (\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}) \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

在本章计算中常用这一换算关系, 以后不再注明。)

由此可见, 各相邻平动能级间能量差很小, 对于 m 较大的分子及在 V 较大的情况下更是如此, 因此, 平动能级可近似看作连续

的。

10.2.2 转动能 ε_r

考虑双原子分子(如示意图 10-1), m_1 及 m_2 为两原子质量, “ $\times$ ”表示重心, r_0 为平衡核间距, $r_0 = r_1 + r_2$ 。转动惯量 $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ 。由重心定义 $m_1 r_1 = m_2 r_2$, 得

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot r_0^2 = \mu r_0^2$$

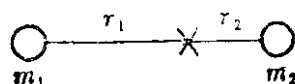


图 10-1

其中 μ 称为折合质量

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

按照经典力学, 物体转动的能量为 $\frac{1}{2} I \omega^2$, 转动角速度 ω 可以连续变化, 转动可取任何方向。分子的转动不是这样。对于双原子分子, 最简单的模型为刚性转子模型, 即假设转动时键长(即平衡核间距)不变, 由量子力学得到转动能 ε_r 为

$$\varepsilon_r = J(J+1)B \quad (10-2a)$$

这里 B 称为转动常数

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

J 称为转动量子数, 允许取的值为 $0, 1, 2, \dots$ 。由此得转动能级的间隔

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_r &= \varepsilon_r(J+1) - \varepsilon_r(J) = [(J+1)(J+2) \\ &\quad - J(J+1)]B = 2(J+1)B \\ &= (J+1) \frac{h^2}{4\pi^2 I} \end{aligned} \quad (10-2b)$$

以 CO 分子为例, $r_0 = 1.128 \text{ \AA} = 1.128 \times 10^{-10} \text{ m}$; $B = 4 \times 10^{-23} \text{ J}$, $\Delta\varepsilon_r \approx (J+1) \times 10^{-22} \text{ J}$ 。可见 $\Delta\varepsilon_r$ 比 $\Delta\varepsilon_t$ 大。

10.2.3 振动能 ε_v

仍只讨论双原子分子。最简单的模型是假设振动的弹性力 f 与核间距的改变 $(r - r_0)$ 成正比, 即 $f = -K(r - r_0)$ 。 K 称为力常

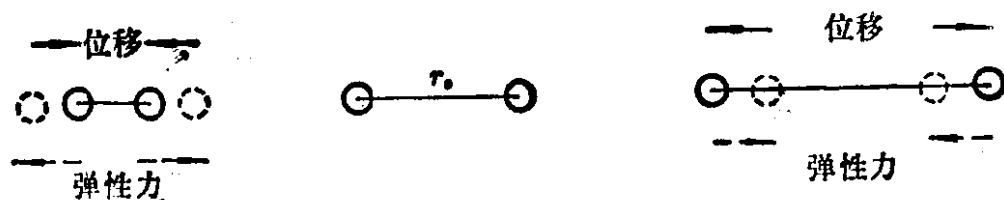


图10-2 振动的位移方向和弹性力方向

数；负号表示弹性力的方向与位移方向相反（如示意图 10-2 所示）。这样的模型称为一维谐振子，核间距随时间改变的频率 ν 为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (10-3a)$$

按照经典力学，这谐振子的能量 $e = (p^2/2\mu) + \frac{1}{2}K(r-r_0)^2$ ，右边第一项为动能（ p 为动量），第二项为势能。可见一个自由度的振动能是两个平方项（动量平方及位移平方）之和。

量子力学给出一维谐振子的振动能为

$$e_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (10-3b)$$

ν 表示振子的基本振动频率； v 称为振动量子数， v 允许取的值为 0, 1, 2, ...。 $v=0$ 的能级为最低振动能级，此时振动能等于 $\frac{1}{2}h\nu$ ，称为振子的零点能。振动能级间隔

$$\Delta e_v = h\nu \quad (10-3c)$$

可以从光谱得到基本振动频率。例如 CO 的 $\nu = 6.5 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$ ，所以

$$\begin{aligned} \Delta e_v &= h\nu = 6.626 \times 10^{-34} (\text{J} \cdot \text{s}) \times 6.5 \times 10^{13} (\text{s}^{-1}) \\ &= 4.3 \times 10^{-20} \text{J} \\ [4.3 \times 10^{-20} \text{J} &= (4.3 \times 10^{-20} \text{J}) (10^{-3} \text{kcal}/4.184 \text{J}) \\ &\quad \times 6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} = 6.2 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}] \end{aligned}$$

10.2.4 各类能级间隔的比较

以后将看到，在统计力学中分子能量 ε 常以 ε/kT 的形式出现；分析公式中某些项的大小时，常要考虑 ε/kT 或 $\Delta\varepsilon/kT$ 这个比值的大小。

与常温下(300K)的 kT 比较时， $\Delta\varepsilon_t \approx 10^{-20}kT$ ， $\Delta\varepsilon_r \approx 10^{-2}kT$ ， $\Delta\varepsilon_v \approx 10kT$ ；分子中电子运动的基态与激发态间的能量差更大， $\Delta\varepsilon_e \approx 10^2kT$ 。当然各种分子并不相同，这里说的只是一个大概的数量级。下面是双原子分子的电子、振动及转动能级的示意图。

(1) 同一电子能级的振动和转动能级：图 10-3 中 $\varepsilon(0, 0, 2)$ 中第一个“0”表示电子基态，第二个“0”表示 $v=0$ ，“2”表示 $J=2$ 。以电子基态作计算能量的起点时，

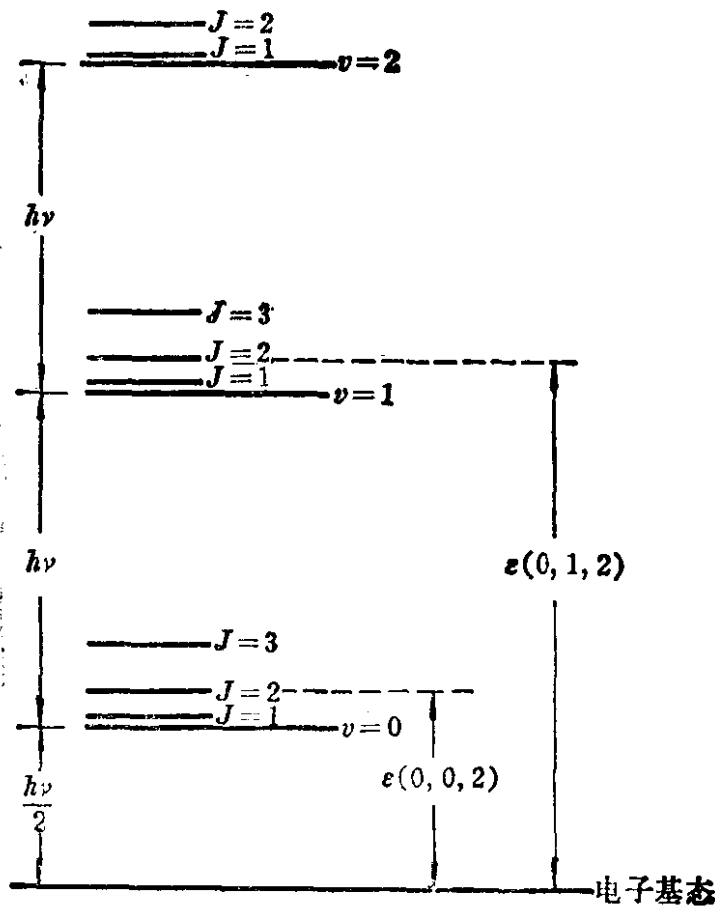


图 10-3 电子基态的振动及转动能级示意图

$$\varepsilon(0, 0, 2) = \frac{1}{2}h\nu + 2(2+1)\frac{h^2}{8\pi^2I}$$

$$\varepsilon(0, 1, 2) = \left(1 + \frac{1}{2}\right)h\nu + 2(2+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I'}$$

ν 为在这电子能级时的振动基本频率, I 及 I' 分别为 $v=0$ 及 $v=1$ 时的转动惯量。若振动与转动是独立的, 即若不同的振动能级具有相同的转动能级间隔, 则计算各种 v 及 J 的 $\varepsilon_v + \varepsilon_r$ 时可用相同的 $h\nu$ 及相同的 $h^2/4\pi^2 I$ 。

(2) 不同电子能态的能级示意图: 图 10-4 中 $\varepsilon(1, 1, J)$ 中第一个“1”表示电子第一激发态, 第二个“1”表示 $v=1$, J 表示转动量子数。

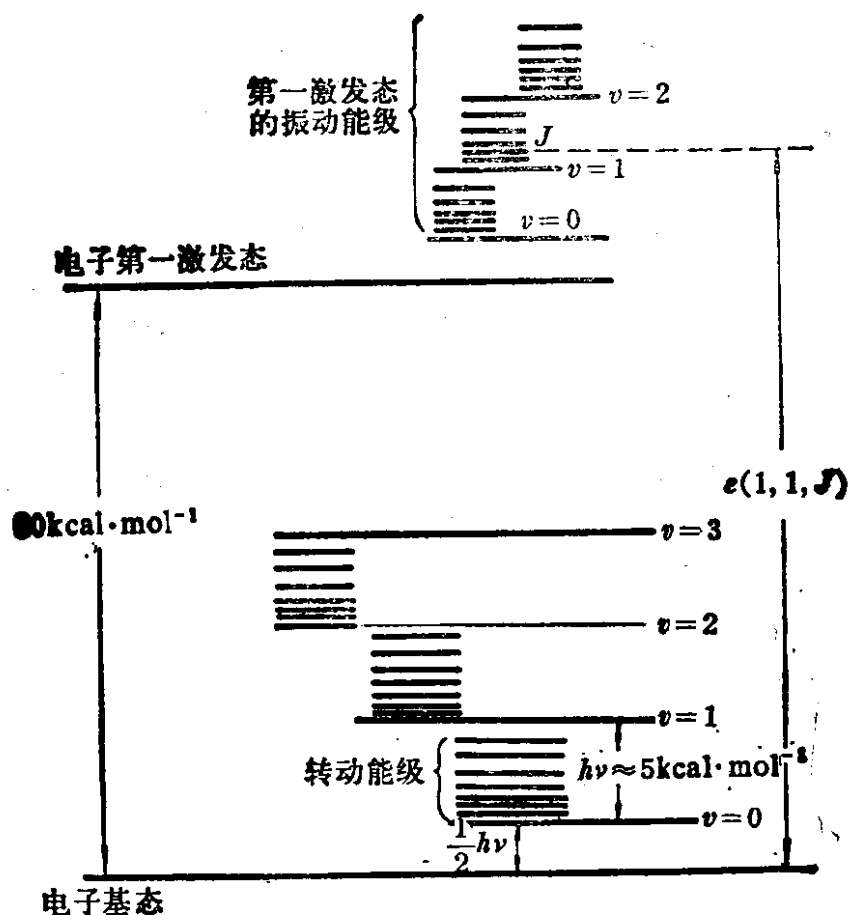


图 10-4 电子基态和第一激发态能级示意图

分子的平均动能为 $3/2 kT$, 常温下约为 $2.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以分子相互碰撞时转动能级容易改变, 但只有受到高能分子的碰撞才会改变振动能级。紫外光光子的能量约为 $300\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以分子吸收紫外光后可以从电子基态跃迁到电子激发态。

10.2.5 能级的简并度

具有相同能量的不同量子状态的数目, 在量子力学中称为这种能级的简并度或称统计权重, 以符号 g 表示。电子能级、振动能级、转动能级和平动能级的简并度分别以 g_e 、 g_v 、 g_r 和 g_t 表示。

对于双原子分子, 量子力学得到转动能级的简并度 $g_r = 2J + 1$ 。即 $J = 0, 1, 2, \dots$ 时, $g_r = 1, 3, 5, \dots$ 。例如 $J = 1$ 时, $\epsilon_r = 1 \times (1 + 1)B = 2B$, $g_r = 3$ 的意思是转动能为 $2B$ 时有三种允许的转动方向 (正如 p 电子有 p_x, p_y, p_z)。

对于谐振子, 量子力学得到的能级公式和简并度为:

$$\text{一维谐振子 } \epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad g_v = 1$$

$$\text{二维谐振子 } \epsilon_v = (v + 1)h\nu \quad g_v = v + 1$$

(设 $\nu_x = \nu_y = \nu$) ($v = \nu_x + \nu_y$)

$$\text{三维谐振子 } \epsilon_v = \left(v + \frac{3}{2}\right)h\nu \quad g_v = \frac{1}{2}(v + 1)(v + 2)$$

(设 $\nu_x = \nu_y = \nu_z = \nu$) ($v = \nu_x + \nu_y + \nu_z$)

对于一维谐振子, 无论哪个能级, 都只有一种量子态, 即不管振动量子数 v 等于多少, g_v 总等于 1。但二维或三维谐振子不是这样, 例如二维谐振子 $v = 2$ 的能级有三种量子态, 因为 $(v_x = 0, v_y = 2)$ 、 $(v_x = 1, v_y = 1)$ 、 $(v_x = 2, v_y = 0)$ 三种状态都属 $v = v_x + v_y = 2$ 这一能级。又如三维谐振子 $v = 2$ 的能级有六种量子态, 因为 $v = v_x + v_y + v_z$, 所以 $(v_x = 0, v_y = 0, v_z = 2)$ 、 $(v_x = 0, v_y = 2, v_z = 0)$ 、 $(v_x = 2, v_y = 0, v_z = 0)$ 、 $(v_x = 0, v_y = 1, v_z = 1)$ 、 $(v_x = 1, v_y = 0, v_z = 1)$ 、 $(v_x = 1, v_y = 1, v_z = 0)$ 这六种状态都属于 $v = 2$ 的能级。

对于一维平动子, $\epsilon_t = n_x^2 \frac{h^2}{8ma^2}$, 每一个 n_x 值决定一个能级及一种状态, 即 $g_t = 1$ 。

对于在立方体盒子中运动的三维平动子, $\epsilon_t = n^2 \cdot \frac{h^2}{8mV^{2/3}}$, 式