大学基础化学自学丛书

物理化学

（上）

郑重知　朱传征　陈龙武　任家瑛

上海科学技术出版社

物理化学

（上）

大学基础化学自学丛书

物 理 化 学

（上）

郑重知　朱传征　陈龙武　任家瑛

3K5B/15

上海科学技术出版社

序　言

我们伟大的祖国，为了尽早实现四个现代化的宏伟大业，需要造就大批又红又专的、具有高度文化修养和现代科学知识的工业大军、农业大军、科技大军、文化大军和国防大军。这是一项摆在全国人民面前的极为艰巨的任务。人才的培养，基础在教育。然而，目前我国每年只可能吸收很小一部分中学毕业生进入高等院校深造，大批已经走上或将要走上各种工作岗位的千千万万青年人，都迫切要求学习现代科学基础知识，以适应新时期新长征的需要。所以，在办好高等院校的同时，还应尽量为那些不能升入大学或无法离职进入大学的青年提供良好的业余学习条件。为此，上海科学技术出版社编辑出版《大学基础数学自学丛书》、《大学基础物理自学丛书》和《大学基础化学自学丛书》。

《大学基础化学自学丛书》由我们负责主编，由华东师范大学、上海师范学院、杭州大学和扬州师范学院等化学系有关教师执笔编写。内容包括《无机化学》、《分析化学》、《有机化学》和《物理化学》等，其中《无机化学》分上、中、下三册，其他各分上、下两册，共为九册。可供具有相当于高中文化程度，有志于自学大学化学课程的广大读者使用。

本《丛书》是一套大学基础课的自学读物，与中学程度的《数理化自学丛书》相衔接。为了使自学读者在没有教师讲课的条件下读懂、学好，其内容选取和编排不同于一般的大学课本，文字叙述用讲课的形式书写；概念引入尽量从具体的、通

38804

俗的地方入手，逐步深入；内容安排抓住重点，讲深讲透。为了对读者解题有所启发，巩固所学的基础知识等，文中举有较多的例题；凡估计读者容易发生困难的地方，尽量给予必要的分析。习题、例题均按章分节安排，书后附有部分习题答案。每册之首都有编者的话，指导读者自学全书。总之，想尽可能减少自学中的困难。

自学，时间总比在校学习紧得多。要自学有成就，没有什么"诀窍"，如果有的话，那就是"多思考，多练习，持之以恒"。

学习必须从自己实际水平出发，学每本书要有一定的基础。选读顺序可根据编者的话的指导进行。有志者，事竟成。希望广大读者循序渐进、锲而不舍地学习。愿大家努力学好。

化学是一门实验科学。单从书本自学有一定的局限性，希望读者利用一切可能的机会做些化学实验，这有助于正确理解所学的内容和掌握一些基本实验技能。

《丛书》编审过程中，有顾可权、周询钧、汪葆浚、毛志翔、朱榆良、周志浩、谢高阳等同志参加了提纲、样稿的讨论，并提供了宝贵的意见，编撰者和审稿者为《丛书》付出了辛勤的劳动，谨此一并致谢。

由于《丛书》编写和出版的时间仓促，难免有缺点和错误，希望读者不吝赐教。

华东师范大学　夏　炎

1981年10月25日

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

编者的话

物理化学是大学化学系的重要基础课之一。本书根据《大学基础化学自学丛书》总的编写原则，并参照当前国内外化学系物理化学课程的水平结合自学特点进行编写。

关于物理化学的概况、学习目的、要求和方法及其在自然科学中和化学、化工中的地位和作用等的一般论述，将在《绪论》中进行。这里只谈自学物理化学的某些特殊要求。

物理化学是一门理论性较强的化学基础课，它要求读者在学过无机化学、有机化学、分析化学等课，并具有相当于大学一年级数学及普通物理程度之后进行学习。因考虑到自学者程度参差不齐，本书编写力求深入浅出，尽量用浅显的文字，比较易懂的数学（附录中附有常用的数学公式供查阅）把重点难点讲深讲透，对于某些抽象难懂的概念如热力学第二定律中的熵函数等，则尽可能选择由具体到抽象、层层剖析、多方阐明、每次阐明一个侧面的办法，促使读者逐步深入求得全面理解。并用较多的例题解答，从多方面帮助读者具体掌握这些概念，做到学以致用。

物理化学是一门比较难学的化学基础课，它要求读者除认真阅读反复思考，并在读懂之后做好心得笔记及问题习题，有条件时做些实验，以求巩固外，还要求用《绪论》所指出的观点和方法进行剖析明辨科学的是非，化书本知识为自己的见解，才能真正学好。我们希望本书的出版能成为自学者的良师益友，并能得到一定的收获。

本书分上、下二册，上册包括绪论、气体(一章)、热力学(二章)、化学热力学(三章)；下册包括反应动力学(二章)、不可逆过程热力学基础(一章)、电化学(一章)、表面现象及胶体化学(一章)、统计热力学初步(一章)，共十二章。全书分热力学及反应动力学两个组成部分，以这两部分为中心并以两部分相结合(即相辅相成、取长补短)为原则组织编写(见《绪论》)。它要求读者也要以同样的观点对全书进行分析和研究，这对于掌握本书的精神实质是有帮助的。

本书对这两个组成部分除着重介绍基础知识外还对它们的发展前景(见《绪论》)予以适当的反映，使读者学了本书之后对物理化学这门科学既感满意又觉不足，但对它的未来能充满信心，借以激发他(她)们进一步钻研、自觉提高水平决心为科学教学和科学技术现代化而献身的热情。本书末附有书目供参考之用。

本书除用作物理化学的自学课本外还可供在学青年学习物理化学参考之用。我们长期以来从事物理化学及其有关专业课的教学工作和科研工作，对学生学习物理化学及有关专业课的疑难问题比较清楚，也积累了一些经验，我们在编写本书过程中曾予以注意和考虑，并设法使读者在阅读本书过程中通过思考尽量避免发生类似的疑难。但适量的疑问还是应该有的。没有疑问一看就懂，也就谈不上学习、心得和收获了。这对物理化学这门课来说是不可想象的。我们希望本书同时也能成为在学者的益友。

全书大纲经集体讨论，执笔者有华东师范大学郑重知(绪论、第三章、第七、八章部分内容、第九章)，朱传征(第二章、第五章、第七、八、十二章部分内容)，陈龙武(第一章、第六章)，任家瑛(第四章)，张五昌(第十章、第十一章、第十二章部分内

容)。全书由郑重知主持。

本书承《大学基础化学自学丛书》主编、华东师范大学夏炎教授审阅,对他所提宝贵意见表示感谢。

本书承美国麻省理工学院化学系著名物理化学家 J. I. Steinfeld 教授最近从美国寄赠不少最新资料,包括他自己与英国剑桥大学物理化学系 J. S. Francisco 教授,麻省理工学院化学系教授 S. A. Joyce, D. Harradine, F. R. McFeely, B. Roop 等合作研究的关于阐述激光光化学新成就的尚未发表的手稿和已发表的论文,以及联邦德国马克斯-普郎克研究所关于激光光化学在化工应用上的最近简报。以应本书适当反映物理化学最新发展的需要。对他们的热情支持表示感谢。

本书编写时间仓促,又限于水平,如有不当之处,请读者指正。

1983 年 11 月

目　录

序言 ……i
编者的话……iii
绪论 ……1

第一章　气　体

§1-1 低压下的气体规律性 ……10
一、气体的基本实验定律……10
二、理想气体……11
三、理想气体状态方程……12
四、气体常数 R……13
§1-2 气体分子运动学说……15
§1-3 气体分子的速度分布和能量分布……20
一、气体分子的速度分布……20
二、最大几率速度、平均速度和方均根速度……25
三、分子的能量分布……27
§1-4 实际气体对理想气体的偏差……29
§1-5 范德华气体状态方程……31
§1-6 临界状态和临界常数……38
一、范德华等温线和实际气体等温线……38
二、临界状态……39
三、对比状态原理……41
本章小结……45
本章习题……45

第二章　热力学第一定律和热化学

§2-1 热力学的基本概念……51
一、系统与环境……51
二、状态和状态函数……52
三、可逆过程与不可逆过程……54
§2-2 热力学第一定律……55
一、热力学第一定律的实验基础……55
二、热力学第一定律的数学表达式……56
三、焓及焓的变化……72
四、热力学第一定律对理想

气体的应用……75
五、焦耳-汤姆逊效应 ……95
§2-3 热化学 ……103
一、化学反应的热效应 ……103
二、恒压反应热与恒容反应热 ……106
三、盖斯定律 ……108
四、键能与反应热效应 ……112
五、几种热效应 ……114
六、反应热与温度的关系 …123
本章小结 ……130
本章习题 ……134

第三章 热力学第二定律

§3-1 热力学第二定律的说法及含义 ……141
§3-2 熵的提出 ……143
一、熵的含义 ……144
二、等温可逆过程中的熵变 $\Delta S=\frac{Q_r}{T}$ ……148
三、不可逆过程中 $\Delta S>\frac{Q}{T}$ …150
§3-3 熵变的计算 ……152
一、可逆过程中熵变的计算 …… 152
二、不可逆过程中熵变的计算 ……154
三、一般的计算示例 ……162
§3-4 孤立系统熵增大的证明 …163
§3-5 自由能 ……165
一、吉布斯自由能 ……165
二、吉布斯自由能与最大有用功 ……167
三、荷姆贺滋自由能 ……169
§3-6 各种热力学判据的解释 …171
一、各种热力学判据的共同特征 ……171
二、各种热力学判据的相互关系 ……173
§3-7 自由能变的计算 ……174
一、吉布斯自由能变公式 …174
二、荷姆贺滋自由能变公式及吉布斯-荷姆贺滋方程 ……175
三、关于化学反应自由能变的计算示例 ……178
四、克劳修斯-克拉贝龙方程182
§3-8 理想气体在等温过程中作功的内因分析 ……187
§3-9 熵产生与过程不可逆性的量度 ……190
§3-10 开放系统的熵变……192
本章小结 ……195
本章习题与问题 ……196

第四章 溶 液

——热力学在多组分系统中的应用——

§4-1 溶液组成的表示法及其换算 ……199
一、摩尔分数 ……199
二、质量摩尔浓度 ……199
三、体积摩尔浓度 ……200
§4-2 偏摩尔数量 ……202

一、偏摩尔数量定义 ……204
二、偏摩尔数量的集合公式 …… 206
三、吉布斯-杜亥姆公式……208
四、偏摩尔数量的求法 ……209
§4-3 化学势 ……215
一、化学势的定义 ……215
二、化学势在相平衡系统中的应用 ……218
三、化学势在化学反应中的应用 ……219
四、气体的化学势 ……220
§4-4 拉乌尔定律与亨利定律 …227
一、拉乌尔定律 ……227
二、亨利定律 ……229
§4-5 理想溶液 ……235
一、理想溶液的定义 ……235
二、理想溶液中各组分的化学势 ……236
三、理想溶液形成过程中的热力学量的变化 ……237
四、理想溶液的蒸气压-组成图 ……242
§4-6 稀溶液 ……245
一、稀溶液中溶质和溶剂的化学势 ……245
二、稀溶液的依数性 ……247
§4-7 非理想溶液 ……260
一、非理想溶液形成过程中的热力学量的变化 ……262
二、非理想溶液中各组分的化学势——活度的概念 ……263
三、标准态 ……264
四、活度的测定 ……268
五、渗透系数 ……271
六、超额函数 ……272
§4-8 分配定律 ……273
一、分配定律 ……273
二、溶质的萃取 ……275
本章小结 ……277
本章习题 ……278

第五章 相 平 衡

——热力学在多相系统中的应用——

§5-1 相律 ……284
一、相、组分和自由度的概念 ……284
二、相律的推导 ……288
§5-2 单组分系统的相图 ……292
一、水的相图 ……292
二、相律对水相图的分析 …293
§5-3 二组分系统 ……299
一、完全互溶双液系 ……300
二、部分互溶双液系的 T-x 图 ……319
三、不互溶双液系 ……324
四、二组分固液系统 ……327
§5-4 三组分系统 ……346
一、等边三角形表示法 ……347
二、直角坐标表示法 ……350
三、水盐系统 ……351
四、部分互溶三液系统 ……358
本章小结 ……361
本章习题 ……364

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

第六章 化学平衡

——热力学在化学反应系统中的应用——

§6-1 化学平衡的热力学条件 …375
一、化学反应的自由能变化 …… 375
二、化学平衡条件 ……376
三、平衡常数的推导 ……377
§6-2 平衡常数的各种表示形式 …… 378
一、平衡常数的一般形式 …378
二、平衡常数的各种表示形式及其相互关系 ……380
§6-3 复相化学平衡 ……384
§6-4 平衡常数的计算 ……389
一、根据反应的平衡浓度或平衡体系的其它有关物料量，计算平衡常数……389
二、已知化学反应在某种条件下的平衡常数，计算化学反应的平衡转化率 …… 391
§6-5 平衡常数的测定 ……398
一、平衡常数测定的一般方法 ……398
二、平衡常数测定举例 ……400
§6-6 化学反应的恒温方程式 …403
§6-7 化学反应的标准自由能变化 ……408
一、化学反应的标准自由能变化 ΔG^0 的含义 ……408
二、化学反应标准自由能变化的应用 ……409
三、化学反应标准自由能变化的求法 ……413
§6-8 化合物的标准生成自由能 …… 415
§6-9 温度对化学平衡的影响 …417
一、吉布斯-荷姆贺滋公式…418
二、平衡常数随温度的变化 …… 419
§6-10 热力学第三定律……424
一、热力学第三定律的叙述形式 ……425
二、绝对熵值的计算 ……427
三、以物质的标准熵数据计算平衡常数的举例 ……429
§6-11 其它因素对平衡的影响…429
一、浓度对平衡的影响 ……429
二、压力对平衡的影响 ……430
三、惰性气体的存在对平衡的影响 ……433
§6-12 勒夏忒列原理……436
本章小结 ……438
本章习题 ……440
上册主要参考书目 ……445
习题答案 ……446
附录 I 热力学函数 ……451
附录 II 标准燃烧热 ……456
附录 III 热容与温度的关系……457
附录 IV 离子的标准生成熵、标准熵和标准自由焓……461
附录 V 一些基本物理常数 ……462
附录 VI 能量转换因子……462
附录 VII 常用的微分、积分公式…463

绪　论

物理化学的发展简史

人类对客观世界的认识是由浅入深、由表及里、由感性到理性、由现象到本质地顺序渐进逐步发展的。十九世纪中叶随着生产的发展，人类对于化学世界的认识积累了大量的经验事实，有待于归纳、总结和提高，从中找出它们的规律性，使化学由建立于观察和实验事实基础之上的经验科学上升为具有理论体系的科学。那时候由于蒸汽机的广泛使用，促使人们对于热功转变问题进行理论的研究，从而建立和发展了热力学第一定律和第二定律。由于热力学的发展人们试图应用热力学的定律、化学、物理及数学相结合的研究方法从理论上解决化学的规律问题，从而逐步发展了热化学、化学热力学及化学动力学的各种定律及理论，如盖斯(Hess)定律，吉布斯(Gibbs)相律，范特荷夫(Vant Hoff)的化学平衡理论*、稀溶液渗透压理论，阿累尼斯(Arrhenius)的电离学说和化学反应的活化能概念及阿累尼斯公式，等等**。在此时期世界上第一份物理化学杂志——Zeitschrift für Physikalische Chemie——亦应运而生。不少著名的理论先后在该杂志上发表。这是十九世纪后期的事。在这个时期关于化学变化的宏观规律的研究达到了一定的水平，物理化学作为一门独立的科学业

* 包括范特荷夫等温方程和等压方程。

** 包括勒夏忒列(Lechatelier)-白劳(Braun)原理。

已初具模型，它促使人们开始认识到化学也需要理论来武装才能成为一门严谨的科学，逐渐改变了化学是一种纯经验科学的旧观点。

虽然如此，但当时人们对于原子的不可改变性仍坚信不疑。二十世纪初期培克莱尔(Becquerel)、居里夫妇(Curie)、卢瑟福(Ruthesford)诸人的发现相继打破了原子不可改变的旧概念，并证明了原子核的存在及反应。尤其四十年代原子能的发现及元素同位素的使用，使原子核化学及反应动力学得到迅速的发展，并使物理化学的领域由核外电子层的研究扩展到核内外变化兼顾的更为广泛的范围。在这个时期原子-分子结构及化学键理论已相当完善，使物理化学由宏观的研究进入了微观。近十多年来微观结构理论还扩展成为微观反应动力学理论。这些成就都是与本世纪以来量子论及量子力学的创立与发展分不开的。随着量子论的创立，热力学也得到相应的发展，统计热力学把微观的分子力学性质与宏观的热力学性质在理论上相互联系起来，使热力学系统的宏观性质可用微观性质来解释，使人们的认识更上一层楼。

物理化学的组成部分和它们之间的联系

物理化学的不少概念随着自然科学的发展正处在瞬变的状态，它的探索领域也在扩大之中。随着科学的不断深入，各学科之间的联系不断加强，边缘学科逐渐增生。物理化学的组成部分以及它们之间的联系，也不是固定不变而是处在变化之中的。但有一点却是不会变的，那就是，一切以有利于科学向前发展为原则。虽然这个原则有时也会遇到曲折，但总的趋势却是不变的。物理化学过去在历史上依此原则兴起，

今后也会依此原则发展下去。

在现阶段物理化学主要由热力学和化学热力学、反应动力学及结构化学三部分组成。结构化学已在我国独立成为一门学科。因此物理化学主要由"热力学和化学热力学"及反应动力学两部分组成。"热力学和化学热力学"主要是化学(包括电化学)平衡的位置问题,反应动力学主要是反应速度问题。我们运用化学热力学解决具体的化学问题时,能够做到使平衡向着有利于生成物的方向移动并给出较高的产量。但这样做并非都能解决实际问题的,对于放热的慢反应我们必须将化学热力学与反应动力学结合起来考虑才能实际解决问题。

何况热力学只考虑反应的可能性及限度,既不考虑由原状态到终状态的微观动态过程也不考虑到达终状态的时间因素。换言之,热力学只能告诉我们反应能否发生,不能告诉我们反应如何发生,也不能告诉我们反应进行的速度。但化学和化工要求我们既要了解反应的可能性又要了解具体的动态途径(反应机理)、实际的产量及在何种条件下能给出最好的日产量,等等问题。亦即要求我们用热力学与反应动力学相结合的观点和方法考虑问题,才能有效地解决问题。这是我们学习物理化学的重要观点之一。

热力学与反应动力学相结合的重要性还表现在其他许多问题上。它们的结合对于热力学及反应动力学本身的发展也起着推动的作用(见后面)。

物理化学的学习目的、要求和方法,数学在物理化学中的作用和地位

学习物理化学主要是为解决客观现实提出的有关化学理

论问题而服务的。它要求我们用热力学与反应动力学相结合的观点来学习。究竟什么叫热力学与动力学相结合呢？那就是：学习化学热力学时要求具体掌握热力学的所长和所短，要求具体了解化学热力学能解决哪些问题，如何解决问题；哪些问题需要留待反应动力学来解决。同样，学习反应动力学时也要求做到这几点。当然，这并不是说学习化学热力学时需要同时学习反应动力学，学习仍须顺序渐进有步骤、有重点、有层次地学。这只是说学习化学热力学既要充分掌握热力学的客观性及其在物理化学上的巨大作用，又要如实地了解它的局限性和不足之处，为今后学习反应动力学打下基础，提高学习的自觉性。

学习物理化学还要求理论联系实际。科学理论来自实践需要回到实践中去检验。所谓"实践检验真理"指的是经过考验的正确的实践才是真理的标准。这里应该指出，学习物理化学特别要求联系无机化学、有机化学、工业化学等等实际知识，物理化学脱离这些实际将成为无源之水、无本之木。当然，物理化学也有它自己的实验，学者有条件时要争取做些物理化学的实验，直接验证所学的理论。学者如能这样实事求是理论联系实际地学，久而久之定能熟练掌握已有的理论，做到学以致用，并能在继承前人的基础上有所创造，有所前进。

最后谈一下数学推导和数学式子在物理化学上的作用和地位以及如何学习的问题。物理化学是化学与物理和数学相结合的产物，是用物理和数学探讨实验和观察所得化学现象的结果。历史经验告诉我们，化学现象运用热力学和数学探讨，得出了辉煌的成果，从而奠定了物理化学的基础。至今物理化学的中外教材大多数均从热力学出发，气体或物态只是

作为介绍热力学的准备知识放在最前面，教材的体系仍然主要是建立在热力学基础之上的。这个体系与物理化学的历史发展是一致的，它属于从宏观到微观的一种分析处理系统，比较符合于人们的认识发展过程，是一种比较好的教学体系。在这个体系的建立与发展过程中数学的作用是不可忽视的。首先，热力学本身的发展离不开数学。若无数学的运用，热力学的各种关系式就得不出来。其次，运用热力学探讨化学现象时离开数学处理也是不可想象的。数学处理在物理化学上是作为一种比文字描述严密得多的方法而到处出现的。这是因为文字描述往往只能定性地反映问题，不能给出定量的关系，数学处理正好补充文字描述之不足。同时文字描述也是说明现象和式子的物理化学意义之所需。因此讨论物理化学把文字描述与数学处理二者紧密地结合起来是非常必要的。二者结合得好，就能做到既严密又清晰地反映问题。这对于学者是很重要的，对于自学者尤其重要。为帮助学者理解数学式子的意义做到学以致用，本书对重要式子在讲清意义之后还进行适当的例题解答，用作具体指导。每章末列有习题若干，题后附有答案，有些还附有提示，供学者参考。

最后还应指出，数学推导能从一种关系式推出另一种关系式，如果原关系式是正确的，那么推出的关系式一般也是正确的。当然，它不能排除实验或观察的检验。对于数学推导的这一功能，文字描述是望尘莫及的。

物理化学的地位和作用

物理化学和化学物理一样都是化学与物理学二者交叉的学科，是这二门科学高度发展和渗透的结果。现在生物学、地

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com