

物理化学基本原理

上册

吉林大学等校编

人民教育出版社

物理化学基本原理

上册

吉林大学等校编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

1975年6月第1版 1975年11月第1次印刷

书号 13012·013 定价 1.20 元

物理化学基本原理

下 册

吉林大学等校编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

1976年12月第1版 1977年8月第1次印刷

书号 13012·040 定价 0.72 元

目 录

(上 册)

编者的话

第一章 热力学第一定律

§ 1-1 热力学的研究对象和基本术语	1
§ 1-2 热力学第一定律 内能	3
§ 1-3 功	9
§ 1-4 热量	15
§ 1-5 第一定律的通式	18
§ 1-6 焓	20
§ 1-7 热容	24
§ 1-8 热化学	29
§ 1-9 等压反应热与等容反应热的关系	32
§ 1-10 盖斯定律	33
§ 1-11 生成热、燃烧热和溶解热	35
§ 1-12 热效应与温度的关系	41
§ 1-13 热化学计算示例	49

第二章 热力学第二定律

§ 2-1 自发变化的方向性和不可逆性	55
§ 2-2 混乱度和熵的增加	58
§ 2-3 “热寂论”批判	65
§ 2-4 混乱度的进一步讨论	70
§ 2-5 熵的计算公式	75
§ 2-6 吉氏函数	85
§ 2-7 ΔZ 的计算实例	90
§ 2-8 偏克分子量	97
§ 2-9 化学势的概念	101

§ 2-10	气体的化学势公式	105
§ 2-11	溶液的化学势公式	113
§ 2-12	化学势公式的某些应用	118
第三章 相平衡		
§ 3-1	单组分体系	133
§ 3-2	相律	137
§ 3-3	二组分气—液体系 完全互溶单液体系	142
§ 3-4	二组分气—液体系 部分互溶和完全不互溶 的双液体系	159
§ 3-5	二组分固—液体系	162
第四章 化学平衡		
§ 4-1	气相反应体系的平衡常数	178
§ 4-2	液相和复相反应体系的平衡常数	189
§ 4-3	温度对平衡常数的影响	200
§ 4-4	压力和惰性气体对平衡的影响	208
§ 4-5	同时平衡	211
§ 4-6	综合分析(I)——合成氨	215
§ 4-7	综合分析(II)——石油裂解	223
第五章 电化学平衡		
§ 5-1	电离平衡和溶度积	235
§ 5-2	离子活度系数	240
§ 5-3	电解质溶液活度系数理论简介	243
§ 5-4	当量电导	246
§ 5-5	电池的可逆性	253
§ 5-6	电动势	258
§ 5-7	电极电位	262
§ 5-8	电动势的应用	271
第六章 化学动力学		
§ 6-1	反应速度	288
§ 6-2	反应级数	290
§ 6-3	基元反应	296

§ 6-4 典型复杂反应·····	305
§ 6-5 流动体系的反应速度·····	317
§ 6-6 反应历程·····	324
§ 6-7 温度对反应速度的影响·····	327
§ 6-8 活化能·····	330
§ 6-9 碰撞理论·····	335
§ 6-10 过渡状态理论·····	342
§ 6-11 催化剂·····	349
§ 6-12 综合分析实例——热裂解法制乙烯·····	360

附录

(一) 各种物理常数·····	373
(二) 单位换算·····	373
(三) 某些元素单质及化合物的基本热力学数据·····	374

064
16
12

目 录

(下 册)

第七章 原子结构基础

(一) 量子力学的基础知识

§ 7-1 光的二象性	387
§ 7-2 实物粒子的二象性	393
§ 7-3 波函数的物理意义	395
§ 7-4 微观粒子的运动方程——薛定谔方程	398
§ 7-5 氢原子或类氢离子的 s 态	402
§ 7-6 氢原子或类氢离子的 p 态	410
§ 7-7 氢原子或类氢离子的薛定谔方程的一般解	412

(二) 原子的电子层结构

§ 7-8 电子自旋	418
§ 7-9 多电子原子结构	419
§ 7-10 核外电子的排布——保里原理	422
§ 7-11 波函数和电子云的图解法	425

(三) 原子参数及其应用

§ 7-12 原子参数法的意义	432
§ 7-13 原子参数——电荷-半径比、电负性	433
§ 7-14 电荷-半径比和电负性图的应用	437

第八章 分子结构与化学键理论

(一) 价键理论

§ 8-1 键型和键能	442
§ 8-2 电子配对法的量子力学基础	452
§ 8-3 原子轨道的杂化现象	461

§ 8-4 共振论及其批判	468
---------------	-----

(二) 分子轨道理论

§ 8-5 氢分子的单电子波函数	475
§ 8-6 成键三原则和分子轨道类型	483
§ 8-7 简单双原子分子和电荷密度	491
§ 8-8 定域轨道和非定域轨道	496
§ 8-9 尤格尔分子轨道方法 (HMO)	500
§ 8-10 键序、自由价和分子图	509
§ 8-11 分子轨道图象理论	513
§ 8-12 分子轨道对称守恒原理	523

(三) 配位场理论

§ 8-13 络合物价键理论的局限性	534
§ 8-14 中央离子 d 轨道能级的分裂	539
§ 8-15 稳定化能和姜-泰勒效应	543
§ 8-16 络合物中的分子轨道	550
§ 8-17 反馈键的形成	555

(四) 综合分析: 温和条件下的固氮

§ 8-18 温和条件下固氮的重要意义	561
§ 8-19 氮分子的结构	562
§ 8-20 氮分子的活化	569

第九章 晶体结构基础

(一) 晶体结构的基础知识

§ 9-1 晶体的通性	574
§ 9-2 晶体物质内部结构的普遍特征——点阵	575
§ 9-3 对称性概念、对称动作和晶体中的对称要素	581
§ 9-4 晶体的宏观对称类型——32 个点群	587
§ 9-5 七个晶系和 14 种空间点阵	591
§ 9-6 晶体的微观对称类型——230 个空间群	593
§ 9-7 晶面符号	598
§ 9-8 点阵和晶体的关系	599

(二) 晶体的基本类型

§ 9-9	金属键和金属晶体.....	599
§ 9-10	离子键和离子晶体.....	601
§ 9-11	共价键和共价键晶体.....	606
§ 9-12	分子间作用力和分子型晶体.....	607
§ 9-13	氢键和氢键型晶体.....	609
§ 9-14	混合键型晶体.....	612

(三) 晶体结构与性能应用实例——分子筛

§ 9-15	分子筛在国民经济中的重要作用.....	613
§ 9-16	分子筛的晶体结构.....	614
§ 9-17	分子筛结构与催化活性的关系.....	621

第一章 热力学第一定律

内容提要 本章提出两个主要的热力学状态函数，内能 U 和焓 H 的概念，并利用它们来解决化学反应中能量交换的问题，重点在于如何计算化学反应的各种热效应。要求掌握从标准生成热数据计算反应热以及在不同温度下计算反应热的方法。

§ 1-1 热力学的研究对象和基本术语

化学热力学主要解决化学反应中的两个问题：(1) 化学反应中能量是如何转化的；(2) 化学反应朝什么方向进行，以及化学反应的限度，即在什么情况下化学反应达到平衡。热力学第一定律可以解决第一个问题，热力学第二定律可以解决第二个问题。这一章我们学习热力学第一定律，研究化学反应中能量的转化。

研究化学反应中能量的转化关系是十分重要的。在我国社会主义建设中要利用各种能源作为动力。现代已知可利用的能源有石油、煤、水力、原子能、太阳能、地下热等等。其中，石油、煤就是利用化学反应所释放出来的热量作为能源的，而且是当今世界上最主要的能源。其他能源有时也通过化学反应进行能量的转化。例如太阳能可以通过太阳能电池转化为化学能，再转化为电能。其他方面，比如在国防上有重要用途的火箭燃料、炸药、高能电池等，都是利用化学反应所释放出来的巨大能量。在化工生产上，为了保证生产的安全和正常进行，也必须掌握化学反应中能量的转化

情况。这些都说明研究化学反应中能量转化的重要。

热力学研究的方法是宏观方法，它直接根据观测和实验总结出带有普遍性的规律，并利用这些规律来研究物理现象和化学现象。用热力学方法研究问题，可以摆脱那些比较复杂的次要因素，应用上比较简易方便，这是热力学的优点。但是，由于热力学不涉及研究对象的内部微观结构和变化过程的细节，因此，它对于客观规律的更深入和更本质的内在原因就无法回答，对变化的快慢也无法预言，这是热力学方法的局限性。

学习热力学，要掌握以下几个基本术语。这些术语往往与日常生活中应用的概念不完全一致，而有其严格的定义。

体系和环境 用热力学方法研究问题，对研究的对象要先确定其范围和界限。这时候，可以把某一部分的物体，人为地与其余部分划分开，作为我们研究的重点。被划分出来的作为我们研究对象的这一部分物体，就称为体系；而体系以外的其他部分，则称为环境。通常环境是指与体系有相互影响的有限部分的物质。例如，一瓶气体，当我们只研究其中气体的性质时，可以把气体划分出来作为体系，而瓶子以及瓶子以外的其他物质就是环境。体系和环境之间，不一定要有明显的物理界面。例如，瓶中装着氮和氢的混合气体，当我们选择其中的氢气为体系时，则氮气和瓶子以及瓶子外的其他物质就成为环境。这时，体系和环境的分界面就不那么明显。体系的选择是否恰当，往往是解决问题难易的关键。

体系和环境之间往往进行着物质和能量的交换，按照物质和能量的交换的不同情况，要采取不同的热力学方法来处理，因此可将体系分为以下三类：

(1) 敞开体系：这种体系和环境之间，既有物质交换，又有能量交换。

(2) 封闭体系：这种体系和环境之间，没有物质交换，只有能

量交换。

(3) 孤立体系：这种体系和环境之间，既没有物质交换，也没有能量交换。

例如，一杯水放在绝热箱里，如果把水选为体系，则此体系为敞开体系，因为它既有水分子逸入空气中，又和环境交换热量。如果进一步把空气中的水蒸汽也包括到体系中，则此体系就成为封闭体系，因为这时它和环境只有热量的交换。假如再进一步把绝热箱内的物质统统加到上述封闭体系中，组成一个更大的新体系，那么，这个新体系就成为孤立体系，因为这个新体系和环境之间再没有物质和能量的交换了。

从上述例子我们还可以了解，如果一个体系不是孤立体系，那么，只要我们把这个体系的环境的一部分，即与这个体系有物质和能量交换的那一部分环境，统统加到这个体系中，组成一个新体系，这个新体系就成为孤立体系了。热力学中常常要用到这种处理方法，我们在今后的学习中就会遇到。

严格讲来，自然界中是不存在绝对的孤立体系的，因为“**每一事物的运动都和它的周围其他事物互相联系着和互相影响着。**”（《矛盾论》）在地球上，任何体系都脱离不了地心引力的影响；绝热箱也不可能把热传递绝对地排除掉。但是，当这些影响减弱到很小以致可忽略的程度时，我们就可以将体系设想为孤立体系。自然界中的相互联系是错综复杂的，我们研究一个事物，往往需要先抓住主要联系来考察，而暂时撇开那些次要的因素。孤立体系就属于这种情况。因此，孤立体系是一种科学的抽象，实际上只能近似地体现，而没有真正的孤立体系。在研究低压气体时，我们暂时忽略气体分子间很微小的引力作用，而应用理想气体的概念，也是属于这种情况。当然，要使认识更加全面和深化，“**要真正地认识事物，就必须把握、研究它的一切方面、一切联系和‘中介’。**”

(列宁:《再论工会、目前局势及托洛茨基和布哈林的错误》)这样,才能防止我们的思想僵化。

状态和状态变数 描述一个体系,必须确定它的一系列的性质,如重量、温度、压力、体积、密度、组成、粘度等。这些物理性质和化学性质的总和就称为体系的状态;由于体系的状态都是利用宏观物理量来描述的,所以又称为体系的宏观状态。当这些性质都有确定值时,就说体系处在一定的状态。当我们发现体系的某个性质发生了改变,就说体系的状态发生了变化。因此,用数学语言来讲,这些性质又叫做体系的状态变数。

初看起来,似乎要在所有的性质都确定之后,才能确定体系的状态。但是,由于体系的这些性质之间彼此是相互联系、相互制约的,因此通常只需要确定其中几个性质的数值,其余的性质就随之而定,体系的状态也就确定了。由此可见,描述体系的状态,只要用几个状态变数就行了。例如,一桶氢气,要描述它的状态,通常用克分子数、温度、压力、体积这四个状态变数中的三个来描述,通过状态方程可以确定第四个状态变数,通过其他方式的联系还可以确定体系的能量、密度等其他性质。这种体系的性质之间的关系,就如数学上的变数与函数的关系。因此常常把一些易测的体系性质,如克分子数、温度、压力、体积等,作为状态变数,而把体系中以一定的关系随这些状态变数而定的其他性质,称为状态函数。例如,体系在一定状态下的能量 U ,就可以看成克分子数 n ,温度 T ,压力 P 等状态变数的状态函数,写成数学式,就是

$$U = f(n, T, P, \dots)$$

状态函数 状态变数

当然把体系性质划分成状态变数和状态函数,是相对的;哪些体系性质作为状态变数或状态函数,可根据研究问题的需要和方便而定。

体系的性质，根据它与体系中物质数量的关系，又可分为两类：

(1) 容量性质：这种性质的数值和体系中物质的数量成正比，具有加和性。如一桶氢气的总体积是桶内各部分气体体积的加和，故体积就是容量性质。

(2) 强度性质：这种性质的数值不随体系中物质的总量而变，它仅仅由体系中物质本身的特性所决定。例如，两杯 100°C 的水混合在一起，温度不会升到 200°C ，仍旧是 100°C ，故温度是强度性质，它没有加和性。压力也是强度性质，因为体系中的总压力，一般来说，与各个部分的压力是相同的。

过程和途径 当体系的状态发生变化时，我们把状态发生变化的经过称为过程，完成这个过程的具体步骤则称为途径。

例如，在 1 大气压下， 25°C 的水变成 100°C 的水蒸汽，它可以有下列两种途径(图 1-1)：

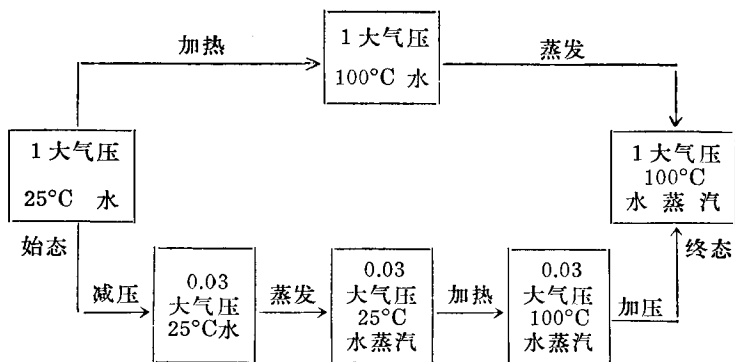


图 1-1

第一种途径是：先加热升温(压力不变，温度改变)，再蒸发(温度、压力不变，物态改变)，一共两个阶段。

第二种途径是：先减压(温度不变)，再蒸发，然后升温，加压，

一共四个阶段。

上面由一定的始态到达一定的终态的变化过程，虽然经过两种不同的途径，但是状态函数的改变量(通常称为状态函数增量)却是相同的。这是因为：状态一定时，状态函数就有相应的一个确定数值；始态和终态一定，状态函数增量，即由终态的状态函数值减去始态的状态函数值，就只有唯一的数值，不再随具体途径的不同而改变。例如在上述两种不同途径的变化过程中，体系的能量 U 的增量 ΔU 都是由下式决定的唯一数值：

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

其中， U_2 是1大气压下 100°C 水蒸汽的能量， U_1 是1大气压下 25°C 水的能量。

任何一个物理量，一经判断它是状态函数，它就必然具备这种性质，即：它的增量只由始、终态决定，与途径无关。热力学的内容，实际上就是在一定的条件下利用一些特定的状态函数增量来解决能量交换以及变化的方向和限度问题。实际的变化过程往往是很复杂的，计算状态函数增量比较困难，但是根据上述状态函数性质，我们可以设想出其他比较简单的途径，来计算状态函数增量，其结果与实际过程的一样。热力学方法所以简便，就是基于这个原理。

§ 1-2 热力学第一定律 内能

热力学第一定律 辩证唯物主义认为：“没有运动的物质和没有物质的运动是同样不可想象的。因此，运动和物质本身一样，是既不能创造也不能消灭的”。(《反杜林论》)根据无数实践总结出来的能量守恒原理，证实了恩格斯的上述光辉论断，而能量这个概

念,正是物质运动的量度。

十八世纪末,由于手工业向机械工业过渡,工业生产开始蓬勃发展,人们对于推动机器做功的能量来源问题很为注意。有些人曾经设想在不消耗任何能量的情况下使机器做功,或者是消耗较少的能量使机器做较多的功。实践结果都失败了,这种设想不可能实现,说明了能量不能无中生有,凭空创造出来。同时,在生产实践的推动下,人们注意研究了不同形式的能量相互转化的数量关系。从1830年到1843年,先后有不少人如盖斯、迈尔等相继提出过能量守恒的概念,其中焦耳做过许多精确的实验,证明了一定量的机械能或电能只能转化成为一定量的热能,即能量的转化具有一定的当量关系,从而给热力学第一定律打下了坚实的实验基础。这样,人们在生产实践和科学实验的基础上总结出了热力学第一定律,即能量守恒和转化定律:

能量有各种不同的形式,能够从一种形式转化为另一种形式,从一个物体传递给另一个物体,而在转化和传递中能量的数量保持不变。

第一定律是根据无数事实总结出来的,而不是根据其他原理推导出来的,它之所以正确,还因为迄今为止并没有发现任何自然界的改变违反这个定律。第一定律是自然界的一个普遍规律,恩格斯称它为十九世纪具有决定意义的三大发现之一。

上面提到的那种不消耗能量而做功的假想机器,是一种永动机。根据能量守恒定律,做功必须消耗能量,因此这种永动机是不可能造成的。

要进一步理解第一定律,必须先认识体系的内能,以及能量交换的两种形式——功和热量。从这节开始我们来学习这些知识。

内能 一个体系处在某一状态,如果描述状态的物理和化学性质,如温度、压力、体积、组成等等,都有固定不变的数值,那么,

这种状态宏观上就称为平衡状态或静止状态。平衡状态并不意味着物质的运动消失了,实际上,物质内部的分子、原子、电子等等,仍处在不停的激烈运动之中。因此,宏观静止状态的物质仍具有一定的能量,这种能量称为内能 U 。体系的内能 U ,包括体系内各种物质的分子移动动能、分子间位能、分子转动能、分子振动能、电子运动能、核能等等。严格地讲,在讨论体系的内能时,还要涉及整个体系移动的动能,以及体系处在电磁场或引力场中的位能。但在研究化学变化的问题上,这一部分能量的变化,相对来说比较小,显得很不重要,故往往把它们忽略掉。

内能 U 既然是体系内部能量的总和,它就是体系本身的性质,所以只取决于状态。在一定状态下,应有一定的内能数值,因此内能 U 是状态函数。现在我们根据第一定律进一步讨论这个问题。

设体系从状态 A 变到状态 B 有 1 和 2 两种途径 (图 1-2)。如果体系内能不是状态函数的话,则沿第 1 个途径变化时体系的内能增量 ΔU_1 ,就可以和沿第 2 个途径变化时的内能增量 ΔU_2 不相等。假定 $\Delta U_1 > \Delta U_2$ 。今自 A 出发,沿着第 1 个途径到达 B ,然后又沿着第 2 个途径的逆过程回到 A ,如此循环一周,体系恢复原来的状态。由 A 沿途径 1 到 B ,内能变化为 ΔU_1 ,而由 B 沿途径 2 回到 A ,因是沿逆过程,内能变化与 ΔU_2 符号相反,即为 $(-\Delta U_2)$,故总的内能变化为

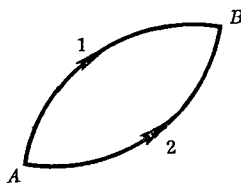


图 1-2

$$\Delta U = \Delta U_1 + (-\Delta U_2) > 0 \quad (\because \Delta U_1 > \Delta U_2)$$

这样一来,把这种体系当作工作物体,循环往复不断进行,就会凭空不断地创造出能量来,这是违反第一定律的。因此,内能 U 一定是状态函数。

我们再举一个具体例子来讨论这个问题。把一根毛细管插入