

高等学校教材

物理化学简明教程

(第三版)

山东大学

印永嘉

奚正楷

北京师范大学

李大珍

编

高等教育出版社

高等学校教材

物理化学简明教程

(第三版)

山东大学 印永嘉 奚正楷 编
北京师范大学 李大珍

高等教育出版社

(京)112号

图书在版编目(CIP)数据

物理化学简明教程/印永嘉等编.—3版.—北京:高等教育出版社,1992.6(2000重印)

高等学校教材

ISBN 7-04-003785-8

I.物… II.印… 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(95)第20226号

物理化学简明教程

印永嘉等编

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 济南新华印刷厂



C594390

开 本 850×1168 1/32

版 次 1992年6月第3版

印 张 18.5

印 次 2000年2月第10次印刷

字 数 440 000

定 价 17.50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

本书是在 1985 年修订的该书上册和 1980 年出版的下册基础上根据原理科高等学校化学教材编审委员会物理化学编审小组会议和广大使用院校要求保持简明特色的建议,对上、下册进行了适当的调整和增删,使全书合为一册出版。

这次修订,全书采用了以国际单位制(SI)为基础的法定计量单位;为便于读者学习,巩固学到的知识、提高解题能力,书中编入了较多的例题和习题,题末附有答案。全书内容包括:热力学第一定律、热力学第二定律、化学势、化学平衡、多相平衡、统计热力学初步、电化学、表面现象与分散体系、化学动力学基本原理、复合反应动力学共十章。

本书可作为综合大学、高等师范院校化学专业物理化学课程的教材,也可供高等工院校学生学习物理化学时参考。

1990年修订版前言

本书自1965年出版上册以来,下册直到1979年将原稿重新修改后方才出版,在1985年又根据当时的情况对上册进行了修订,方能勉强配套使用。这次修订是根据理科高等学校化学教材编审委员会物理化学编审小组1987年广州会议和1988年济南会议的精神进行的。在上述两次会议上,编委们讨论本书的修订方针时,一致的意见是“一定要保持简明的特色”,对书中一些不够简明之处提出了中肯的意见,并提出不要受教学大纲的束缚,更不要追求内容的新、高、深,而要面向更广大的读者,使本书能适应多种学校参考使用。

根据上述精神,这次修订是上、下册同时进行,合并成一册。在绪论中撤消了“气体”部分,增写了“物理化学学习方法”一节;对原修订版中热力学第二定律部分,分散改写为热力学第二定律、化学势两章;对化学平衡这一章则突出了用热力学方法的处理;对统计热力学这一章作了较大的删减,只重点介绍了基本概念和配分函数的求算;对动力学部分考虑到是目前物理化学中迅猛发展的一分支,将其分为“化学动力学基本原理”和“复合反应动力学”两章,原书中“催化作用原理”一章删减改为一节,增写了“光化学概要”一节;其他各章亦均作了一定的精简。全书所有物理量的符号和单位一律采用我国国家标准局1986-05-19发布的《国家标准》即国际单位制(SI)。名称则尽可能与国家名词委员会所建议的一致。

这次修订是由印永嘉、奚正楷(山东大学)和李大珍(北京师范大学

大学)合作进行的。参加本书审稿工作的有:杨文治教授(北京大学)、傅献彩教授、沈文霞副教授(南京大学)、刘芸教授(清华大学)、邓景发教授(复旦大学)、屈松生教授(武汉大学)、苏文焯副教授(厦门大学)、金世勋教授(河北师范大学)。编者对他们所提出的宝贵意见深表感谢。本书中例题和习题中的单位换算和大量的抄写工作,得到王雪琳同志和山东大学物理化学教研室一些同志的帮助,在此一并向他们表示谢意。

本书自初版以来,即受到不少教师和广大读者的关怀,历年来,他们对本书提出不少建设性的意见,编者对他们表示衷心的感谢,希望广大使用本书的读者能继续提出意见。

编 者

1990年9月

目 录

绪论	1
§ 0.1 物理化学的研究对象及其重要意义	1
§ 0.2 物理化学的研究方法	3
§ 0.3 学习物理化学的方法	5
第一章 热力学第一定律	8
(一) 热力学概论	8
§ 1.1 热力学的研究对象	8
§ 1.2 几个基本概念	9
(二) 热力学第一定律	13
§ 1.3 能量守恒——热力学第一定律	13
§ 1.4 体积功	17
§ 1.5 定容及定压下的热	25
§ 1.6 理想气体的内能和焓	26
§ 1.7 热容	29
§ 1.8 理想气体的绝热过程	35
§ 1.9 实际气体的节流膨胀	40
(三) 热化学	43
§ 1.10 化学反应的热效应	43
§ 1.11 盖斯定律	50
§ 1.12 生成热及燃烧热	52
§ 1.13 反应热与温度的关系——基尔戈夫方程	57
第二章 热力学第二定律	66
§ 2.1 自发过程的共同特征	67
§ 2.2 热力学第二定律的经典表述	69
§ 2.3 卡诺循环与卡诺定理	70

§ 2.4	熵的概念	77
§ 2.5	熵变的计算及其应用	82
§ 2.6	熵的物理意义及规定熵的计算	90
§ 2.7	亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能	97
§ 2.8	判断过程方向及平衡条件的总结	101
§ 2.9	热力学函数的一些重要关系式	102
§ 2.10	ΔG 的计算	108
第三章	化学势	119
§ 3.1	偏摩尔量	119
§ 3.2	化学势	122
§ 3.3	气体物质的化学势	125
§ 3.4	理想溶液中物质的化学势	128
§ 3.5	稀溶液中物质的化学势	132
§ 3.6	不挥发性溶质稀溶液的依数性	136
§ 3.7	非理想溶液中物质的化学势	143
第四章	化学平衡	149
§ 4.1	化学反应的方向和限度	149
§ 4.2	反应的标准吉布斯自由能变化	154
§ 4.3	平衡常数的各种表示法	161
§ 4.4	平衡常数的实验测定	169
§ 4.5	温度对平衡常数的影响	172
§ 4.6	平衡混合物组成的计算示例	179
§ 4.7	其它因素对化学平衡的影响	185
第五章	多相平衡	191
§ 5.1	相律	191
(一)	单组分系统	198
§ 5.2	克劳修斯-克拉佩龙方程	199
§ 5.3	水的相图	204
(二)	二组分系统	206
§ 5.4	完全互溶的双液系统	207
* § 5.5	部分互溶的双液系统	218

* § 5.6 完全不互溶的双液系统	221
§ 5.7 简单低共熔混合物的固-液系统	224
§ 5.8 有化合物生成的固-液系统	231
* § 5.9 有固溶体生成的固-液系统	237
*(三) 三组分系统	243
* § 5.10 三角坐标图组成表示法	243
* § 5.11 二盐-水系统	245
* § 5.12 部分互溶的三组分系统	249
第六章 统计热力学初步	254
§ 6.1 引言	254
§ 6.2 玻兹曼分布	258
§ 6.3 分子配分函数	262
§ 6.4 分子配分函数的求算及应用	269
§ 6.5 理想气体反应的平衡常数	282
第七章 电化学	291
(一) 电解质溶液	291
§ 7.1 离子的迁移	291
§ 7.2 电解质溶液的电导	298
§ 7.3 电导测定的应用示例	306
§ 7.4 强电解质的活度和活度系数	310
§ 7.5 强电解质溶液理论简介	313
(二) 可逆电池电动势	318
§ 7.6 可逆电池	318
§ 7.7 可逆电池热力学	328
§ 7.8 电极电势	337
§ 7.9 由电极电势计算电池电动势	346
§ 7.10 电极电势及电池电动势的应用	351
(三) 不可逆电极过程	359
§ 7.11 电极的极化	359
§ 7.12 电解时的电极反应	367
§ 7.13 金属的腐蚀与防护	372

* § 7.14 化学电源简介	376
第八章 表面现象与分散系统	383
(一) 表面现象	383
§ 8.1 表面自由能与表面张力	383
§ 8.2 纯液体的表面现象	386
§ 8.3 气体在固体表面上的吸附	393
§ 8.4 溶液的表面吸附	404
§ 8.5 表面活性剂及其作用	411
(二) 分散系统	416
§ 8.6 分散系统的分类	416
§ 8.7 溶胶的光学及力学性质	418
§ 8.8 溶胶的电性质	423
§ 8.9 溶胶的聚沉和絮凝	428
§ 8.10 溶胶的制备与净化	431
第九章 化学动力学基本原理	436
§ 9.1 引言	436
§ 9.2 反应速率公式	442
§ 9.3 简单级数反应的速率公式	445
§ 9.4 反应级数的测定	454
§ 9.5 温度对反应速率的影响	465
§ 9.6 双分子反应的简单碰撞理论	476
§ 9.7 过渡态理论大意	483
* § 9.8 单分子反应理论简介	493
第十章 复合反应动力学	498
§ 10.1 典型复合反应	498
§ 10.2 复合反应近似处理方法	511
§ 10.3 链反应	514
§ 10.4 反应机理的探索和确定示例	525
§ 10.5 催化反应	532
§ 10.6 光化学概要	547
* § 10.7 快速反应研究技术简介	552
附录	559

绪 论

§ 0.1 物理化学的研究对象及其重要意义

任何一个化学反应总是与各种物理过程相联系着的。例如发生一个化学反应时,总是有热量的吸收或放出;蓄电池中电极和溶液之间进行的化学反应是电流产生的原因;光照射照相底片所引起的化学反应可使图像显示出来;双原子分子中两个原子之间的振动强度增加将减弱原子之间的键力,当振动强度超过一定的界限时,此分子就分解——亦即发生化学反应;两种物质之间的化学反应,一定要经过两种物质的分子之间的碰撞方能发生;……等等。这样的例子还可举出很多。这一切均说明物理现象和化学现象总是紧密地联系着的。所以,物理化学就是从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手,从而找出化学运动中最具有普遍性的基本规律的一门学科。

物理化学又称为理论化学。研究物理化学的目的,是为了解决生产实际和科学实验向化学提出的理论问题,从而使化学能更好地为生产实际服务。那么生产实际和科学实验不断地向化学提出了哪些理论问题呢?大体说来,主要有以下三个方面的问题:

(1) 化学反应的方向和限度问题。在指定的条件下一个化学反应能否自动进行,向什么方向进行,进行到什么程度为止,反应进行时的能量变化究竟是多少,外界条件的改变对反应的方向和限度(即平衡的位置)有什么影响等等。这些问题的研究,属于物理化学的一个分支,叫做化学热力学。

(2) 化学反应的速率和机理问题。一化学反应的速率有多快,反应究竟是如何进行的(即反应的机理),外界条件(如浓度、温度、催化剂等)对反应速率有何影响,如何能控制反应进行的速率。这些问题的研究,属于物理化学的另一个分支,叫做化学动力学。

(3) 物质的性质与其结构之间的关系问题。现代生产和科学技术的发展,不断向化学提出新的要求,要求化学能提供各种具有特殊性能(如耐高温、耐低温、耐高压、耐腐蚀、耐辐射等)的材料。如何能根据物质结构的知识,在合成人们所需性能的新材料方面提供方向和线索;另外要了解化学热力学和化学动力学的本质问题,亦必须了解物质内部的结构。这些问题的研究,是属于物理化学的又一个分支,叫做物质结构。

显然上述这些问题的研究和解决具有重要的意义,它是实现新的工艺过程和改进旧的工艺过程的定量基础。物理化学的研究成果,对现代基本化学工业如接触法制备硫酸、氨的合成和氧化,以及其他许多重要化学工业的整个生产过程的建立,起了重要的作用。在基本有机合成工业、石油化学工业、化学纤维工业、合成橡胶工业及其他国民经济部门(如冶金工业、建筑材料工业,以及农业和制药工业等)中,物理化学研究的重要性已日趋显著。那种认为物理化学是理论脱离实际,在工厂中无用处的奇谈怪论,即使不能说是无知的话,起码是一种近视的观点。确实没有一个工厂是物理化学工厂,但任何一个工厂需要用物理化学去解决的问题却俯拾皆是,因此,任何轻视物理化学的论调都是十分有害的。但亦应指出,生产实际问题往往是比较复杂的,一个问题的解决,往往需综合运用物理的、化学的及其他学科的各项成就,过分渲染物理化学重要性的做法亦是片面的。

物理化学与化学中的其他学科(如无机化学、分析化学、有机

化学等)之间有着密切的联系。无机化学、分析化学、有机化学等各有自己特殊的研究对象,但物理化学则着重研究更具有普遍性的、更本质的化学运动的内在规律性。物理化学所研究的基本问题亦正是其他化学学科最关心的问题。现代无机化学、分析化学和有机化学在解决具体问题时,在很大程度上常常需要利用物理化学的规律性和方法;而物理化学所研究的具体对象则不是无机物就是有机物。因此,物理化学与无机化学、分析化学、有机化学等学科的关系是十分密切的。

§ 0.2 物理化学的研究方法

物理化学既然是自然科学中一个独立的分支,那么一般的科学研究方法对物理化学当然也是完全适用的。物理化学的发展历史证明,物理化学的发展是完全符合“实践—理论—实践”的认识过程的。

科学研究的方法,首先是观察客观现象,或者是在一定条件下重现自然现象(做实验),从大量的科学实验事实和生产实践的知识,总结出它的规律性,以一定的形式表达出来,这就是定律。这种定律还只是客观事物规律性的描述,这时还不能了解这种规律性的本质和内在原因。为了解释这种定律的内在原因,就需要根据已知的实验事实 and 实际知识,通过思维,提出假说,来说明这种规律性存在的原因;根据假说作逻辑性的推理,还可预测客观事物新的现象和规律,如果这种预测能为多方面的实践所证实,则这种假说就成为理论或学说。但随着人们实践范围的扩大以及人们认识客观世界工具的改进(即实验技术的改进),又会不断提出新的问题和观察到新的现象,当新的事实与旧有理论发生矛盾,不能为旧理论所解释时,则必须对旧理论加以修正,甚至抛弃旧理论而建立新的理论。这样,人们对客观世界的认识又深入一步。应

当着重指出，在整个认识过程中，实践是第一位的，辩证唯物论的认识论从来就“强调理论对于实践的依赖关系，理论的基础是实践，又反过来为实践服务。”“真理的标准只能是社会的实践”^①。因此，在物理化学的研究中，应当充分重视实验的重要性。

物理化学的研究方法，除必须遵循一般的科学方法以外，由于研究对象的特殊性，还有其特殊的研究方法。对物理化学规律的理论上的理解是建立在理论物理方法的基础上的，这些方法是热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。在本课程中主要是应用热力学的方法，对统计力学方法亦作一些初步的介绍，至于量子力学方法则在结构化学这一课程中作介绍。

关于物理化学实验方面的研究，除经典的方法如研究反应随时间进行的规律、研究化学平衡的规律以及各种宏观物理化学常数、微观参数和结构的测定以外，值得注意的是近一二十年以来，物理化学的实验研究手段有了飞速的发展，例如已有可能对微量热效应进行直接测量，有可能对物质的空间结构进行确定，已有可能对 10^{-12}s 范围内的快速过程进行研究，有可能对量子态之间的能量转移过程进行研究以及超精细光谱的研究……等等，而且计算机和电子技术的应用日益普遍。随着现代物理化学实验手段的发展，各种新的物理化学分支学科纷纷出现。本课程作为化学系的一门基础课，当然不可能对这些新发展一一介绍，但在学习本课程及其他课程的基础上，注意了解物理化学发展的新动态则是十分必要的。总之，科学发展到今天，理论和实验的关系已越来越密切，任何缺乏理论观点指导的实验研究必然是盲目的研究，而更多的是许多新的实验现象期待着新的理论来解释，因此，那

① 《毛泽东选集》第一卷，人民出版社，1952年版，第273页。

种认为物理化学是理论性学科，因而轻视实验研究的任何倾向都是非常有害的。

§ 0.3 学习物理化学的方法

有人说当前是“知识爆炸”的时代，这种说法是否科学姑且不论，但是各种科学知识以惊人的速度在飞速增长却是无可辩驳的事实。因此，不论是从事教育工作的老师还是以学习为主的学生都必须非常重视这样一个问题，即不仅要通过每门课程获取一定的知识，更重要的是如何能培养获取知识的能力。这种能力的培养不可能通过某一课程的学习就能培养出来，而是要通过各门课程和各个教学环节逐步培养而形成一种综合性的能力。化学系的学生就是要培养解决化学学科中有关问题的能力。物理化学是化学类专业的一门重要基础课，通过学习物理化学课程，我们认为应当培养一种理论思维的能力，或者说就是用物理化学的观点和方法来看待化学中一切问题的能力；亦就是说要用热力学观点分析其有无可能，用动力学观点分析其能否实现，用分子和原子内部结构的观点分析其内在原因；这种能力的培养只有通过物理化学（包括结构化学）课程的学习才能培养，是其他课程所不能代替的。

因此，如何学好物理化学这门课程，除了一般学习中行之有效的如要进行预习，抓住重点和善于及时总结……等以外，针对物理化学课程的特点，提出以下几点供参考。

(1) 要注意逻辑推理的思维方法。任何逻辑推理方法，最重要的是前提，推理的结论正确与否，实际上已包含在前提之中，在物理化学中逻辑推理的前提就是基本原理、基本概念和基本假设。例如热力学中内能和熵作为一状态函数存在是由热力学第一定律和第二定律这种基本原理推理而得的，然后导出第一定律和

第二定律的数学表达式，由此出发而得到一系列很有用处的结论。这种方法在物理化学中比比皆是，而且在推理过程中很讲究思维的严密性，所得到的结论都有一定的适用条件，这些适用条件是在推理的过程中自然形成的。这种逻辑思维方法如果能在学习物理化学过程中仔细领会并学到手，养成一种习惯，则将受用无穷。

(2) 必须注意要自己动手推导公式。在物理化学课程中所遇到的公式是比较多的，而且每个公式都有其适用条件，有的公式的适用条件多达四五条甚至七八条，如果要求记住那么多公式的同时还要记住它的适用条件，这是很困难甚至可以说是不可能的；只要有一个条件没有考虑到就会犯错误，就可以使你的计算结果全部失败，这是非常令人烦恼的，这亦往往是使人感到物理化学难学的重要原因。解决这个困扰人的难题的有效方法就是必须自己学会推导公式，实际上只要记住几个基本定义和几个基本公式，其他一切公式均可由此导出，而且在推导公式的过程中每一步所需增加的适用条件自然就产生了，最终所得到的公式有什么限制和适用条件亦就很明确，根本不需要去死记硬背。在学习物理化学的过程中，经常会遇到这种情况，看看书中的内容都懂，可是合上书本却感到茫然和无从下手，原因就在于此。当然在推导公式的过程中必须要熟悉某些数学知识，但是亦要防止另一种倾向，热衷于数学推导而忽视了推导公式的目的及其所得结论的物理意义。但无论如何只要掌握了自行推导公式的方法，许多问题就可以迎刃而解，就会感到物理化学并不那么难学，而对培养自己的思维能力却有帮助。

(3) 重视多做些习题。学习物理化学的目的在于要运用它，而做习题是将所学的物理化学内容联系实际的第一步。一般说来物理化学习题大致有以下几方面的内容，一是巩固所学的内容和

方法的；二是有些正文中所没有介绍，但运用所学的内容可以推理出来而进一步得到某些结论的；三是从前人的研究论文和生产实际中抽提出来的一些问题，如何用所学的知识去解决它。做习题要注意不要盲目地多做，首先是要注意在复习好的基础上再动手做习题，其次是特别重视那些一眼看上去不知如何做的习题，但当你经过一番思考终于解决了时会感到满足和愉快，从中亦就在培养自己思维能力方面获得益处。

(4) 勤于思考。本书每一章后面均有一部分思考题，其目的就在于启发读者去进一步考虑一些问题。其实只要是有心思考问题的人，可随时从自然现象和周围生活中接触到的一些现象，经常试着用物理化学的观点去考察和理解它。这样，就会感到物理化学的问题无处不在，而绝不会认为物理化学太抽象，相反会引起你浓厚的兴趣。

最后需说明一点，任何好的学习方法只有对那些愿意学习，自觉性较高的读者方能产生有益的作用。我们相信广大读者必然会创造出更好的学习方法来。