

高等学校教材

物理化学
(第二版)

王光信 刘澄凡 张积树 编著



A0963327

化学工业出版社
教材出版中心
·北京·

7-1179-43
265

014-43
W32(2)

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学/王光信,刘澄凡,张积树编著. —2版.
北京:化学工业出版社,2001.2
高等学校教材
ISBN 7-5025-3139-4

I. 物… II. ①王… ②刘… ③张… 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(2000)第 86167 号

高等学校教材
物 理 化 学
(第二版)

王光信 刘澄凡 张积树 编著

责任编辑:杨 菁

责任校对:陈 静

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982511

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 23 字数 573 千字

2001 年 3 月第 2 版 2001 年 3 月北京第 1 次印刷

印 数:1—5000

ISBN 7-5025-3139-4/G · 802

定 价:32.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

再 版 前 言

适用于工科各专业（尤其是化工专业）物理化学课程教学使用的《物理化学》自 1994 年出版以来受到了广大读者的欢迎。随着科学技术的飞速发展和高等教育的长足进步，原书的许多内容需要更新和补充。尤其是近年来中国教学改革的深入发展对物理化学的教学内容提出了许多新的要求。为适应新的形势，本次再版中对原书作了以下几方面重大改动。

1. 删去某些陈旧的内容，引入近年来本学科的一些新的进展。有些概念的提法和对某些现象的说明引用了当代最新的观点。遵照 1993 年 12 月 27 日中国公布的 GB 3100~3102-93《量和单位》国家标准，本次再版中对有关的量和单位作了相应的修改。

2. 由于结构化学在深入了解化学反应本质及新材料开发等方面的指导作用愈显重要，加之国外大多数物理化学教材都包含这部分内容，所以本次再版中增加了结构化学的基本内容。和统计热力学一样，本书仅对结构化学作一初浅的介绍，而不想代替已经单独设课的结构化学课程的全部内容。

3. 再版中压缩了原书的热力学基础理论的内容，适当地增加了化学平衡、电化学和化学动力学等章的新内容。

尽管在以上几方面对原书作了修改，但原书的风格与特点仍予保留，主要是：内容紧扣工科各专业（尤其是化工专业）物理化学的教学基本要求，而不去扩张到“选学”和“提高”的内容。节省下来的篇幅用于将重要的基本概念和基础理论写深、写透。本书追求的目标是力求作到简而明。根据作者数十年的教学经验和本书使用以来的教学实践，再版中对各章节的安排作了精心的设计。希望严谨的结构和通顺流畅的表述能够有助于读者对物理化学内容的理解和掌握。

再版《物理化学》仍为 9 章，可供多、中和少三种学时物理化学课程使用。对于 90 学时以上的物理化学课程，采用本书全部内容可以满足教学要求。对于 70~80 学时的物理化学课程，可以考虑删去第 3、4 和 5 章的内容。而对于 60 学时以下的物理化学课程，选取本书第 1、2、6、7 和 9 章中大部分内容应可满足教学要求。当然，这只是一般性的建议，对于不同专业，还应有针对性地取舍有关章节的内容。

再版中各章执笔人：王光信教授（第 1、3、8 和 9 章）、刘澄凡教授（绪言、第 2 和 7 章）、张积树教授（第 4 和 6 章）、任志华副教授（第 5 章）和滕弘霓副教授参与了第 2 章的修订。全书由王光信教授统稿。

青岛化工学院物理化学教研室使用过本书的教师指出了原书的不足并提出了许多宝贵的建议。本书作为山东省教委重点学科的基础建设，一直受到了山东省教委、学院各级领导的关注和支持。作者对本书再版过程中给予各种帮助的所有人士一并致谢，并恳切地希望得到读者的批评指正。

作 者

2000 年 9 月于青岛

目 录

绪论	(1)
0.1 物理化学的内容和研究方法	(1)
0.2 物理化学的量和单位	(3)
第1章 热力学基础	(7)
1.1 气体的性质	(7)
1.2 热力学基本概念	(15)
1.3 热力学第一定律	(19)
1.4 焓与热容	(22)
1.5 热力学第一定律在物理变化中的应用	(26)
1.6 热化学	(39)
1.7 热力学第二定律	(47)
1.8 熵变的计算及自发性的判断	(51)
1.9 热力学第三定律	(56)
1.10 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	(59)
本章基本要求	(65)
习题	(65)
第2章 化学平衡	(71)
2.1 偏摩尔量和化学势	(71)
2.2 化学平衡的条件和标准平衡常数	(76)
2.3 标准平衡常数和平衡组成的计算	(82)
2.4 温度对化学平衡的影响	(88)
2.5 各种因素对化学平衡的影响	(93)
2.6 实际气体的化学平衡	(98)
本章基本要求	(102)
习题	(102)
第3章 相平衡	(105)
3.1 相律和单组分系统的相平衡	(105)
3.2 稀溶液的性质	(111)
3.3 液态多组分系统中各组分的化学势	(117)
3.4 二组分混合物的气-液相平衡	(124)
3.5 二组分凝聚系统的液-固相平衡	(132)
3.6 三组分系统相图简介	(136)
本章基本要求	(138)
习题	(139)
第4章 量子力学基础知识	(143)

4.1 微观粒子运动的特征	(144)
4.2 量子力学的基本假定	(148)
4.3 薛定谔方程	(151)
4.4 微观粒子的平动	(152)
4.5 微观粒子的转动和振动	(156)
本章基本要求	(159)
习题	(159)
第5章 结构化学基础	(161)
5.1 单电子原子的结构	(161)
5.2 多电子原子的结构	(169)
5.3 H_2^+ 结构	(171)
5.4 简单分子轨道理论	(177)
5.5 分子光谱	(183)
本章基本要求	(186)
习题	(186)
第6章 统计热力学基础	(188)
6.1 基本概念	(188)
6.2 玻耳兹曼分布	(189)
6.3 粒子配分函数及其计算	(193)
6.4 热力学函数与粒子配分函数的关系	(198)
6.5 理想气体反应的标准平衡常数	(203)
6.6 系综方法	(207)
本章基本要求	(209)
习题	(209)
第7章 电化学	(211)
7.1 法拉第电解定律	(211)
7.2 离子的迁移数	(214)
7.3 电解质溶液的电导	(216)
7.4 强电解质溶液理论简介	(222)
7.5 电池	(228)
7.6 可逆电池热力学	(231)
7.7 电极电势	(233)
7.8 各类电极和电池电动势的计算	(238)
7.9 电池电动势测定的应用	(242)
7.10 电化学反应动力学简介	(245)
7.11 电极极化的应用实例	(250)
本章基本要求	(255)
习题	(255)
第8章 界面现象与胶体	(259)
8.1 气-液表面现象	(259)

8.2 气-固表面现象	(266)
8.3 固-液界面现象与液-液界面现象	(270)
8.4 胶体与粗分散系统	(274)
本章基本要求	(280)
习题	(280)
第9章 化学动力学	(283)
9.1 基本概念	(283)
9.2 简单级数反应的动力学方程	(288)
9.3 速率方程的确定	(294)
9.4 典型复合反应的动力学特征	(298)
9.5 复合反应动力学处理中的近似方法	(302)
9.6 链反应动力学	(303)
9.7 温度对反应速率的影响	(306)
9.8 反应速率理论	(313)
9.9 溶液反应动力学	(321)
9.10 催化反应动力学	(324)
9.11 光化学反应动力学	(328)
9.12 微观反应动力学	(331)
本章基本要求	(333)
习题	(333)
附录	(339)
附录1 中华人民共和国法定计量单位	(339)
附录2 元素名称和相对原子质量 (1991)	(340)
附录3 基本物理常量	(343)
附录4 临界参数	(343)
附录5 各种气体自 25°C 至某温度的平均摩尔定压热容	(344)
附录6 物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵和摩尔 热容 (100kPa)	(345)
附录7 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 (25°C)	(349)
附录8 某些物质的吉布斯自由能函数和焓函数	(349)
习题答案	(351)

绪 论

0.1 物理化学的内容和研究方法

0.1.1 物理化学的内容

物质的运动形式多种多样,物质的变化千姿百态,错综复杂,但是,归纳起来无外乎是物理变化和化学变化。当发生化学变化时,往往伴随着物理变化,例如,化学反应中出现的热、电、光、声等物理现象。反过来,外界物理因素的变化,如加热、通电、光照、电磁场等又可以引起或影响化学反应的进行。从微观角度看,物质的结构及物质内部分子、原子与电子的运动直接决定于它的性质和化学反应的能力。由此可见,化学现象和物理现象之间有着不可分割的密切联系。物理化学就是从研究物质运动的物理现象和化学现象的相互联系入手,应用物理学的理论和方法探索化学变化基本规律的一门学科。作为化学的一个分支学科,物理化学的理论性较强,是其他化学分支学科的理论基础,所以物理化学曾称为理论化学。

物理化学是随着人们解决生产实践和科学实验中提出的化学理论问题而发展起来的,物理化学的发展又反过来促进了生产的发展。现代科学的发展使物理化学的内容日益丰富,但是就其基本内容来说,物理化学承担的主要任务仍然是探讨和解决以下三个方面的问题。

(1) 化学反应的方向和限度问题 一个化学反应在指定的条件下能否进行?向什么方向进行?进行到什么程度为止?外界条件,如温度、压力和浓度等的变化对反应的方向和反应的限度有何影响?这类问题属于化学热力学的研究范畴,它主要是解决化学反应的方向和限度的问题,即反应的可能性问题。

(2) 化学反应的速率和机理问题 化学反应的快慢和实现过程的具体步骤,外界条件,如温度、压力、浓度和催化剂等的变化对反应速率和所发生的主、副反应的影响等等。这类问题属于化学动力学的研究范畴,它主要解决化学反应的速率和机理问题。

(3) 物质的结构与其性能之间的关系 人们在实践中越来越感觉到仅仅认识物质的性质是远远不够的,只有从本质上弄清楚物质的内部结构与其性质的关系,才能真正理解化学变化的内因,从而举一反三,探索、合成具有特殊功能的新材料。关于物质的微观结构的研究,构成了物理化学的第三部分内容——结构化学。

物理化学的上述三部分内容虽然各具特点,但它们又是相互联系和相互补充的。物理化学还包括其他一些研究内容,如电化学、界面科学与胶体等,实际上它们可看作是以上三部分内容的延伸和应用。

0.1.2 物理化学的研究方法

物理化学既是一门自然科学,它的研究方法必然遵循一般的科学方法。物理化学是在物理学和化学的基础上发展起来的,同时它又是从自然哲学中独立分支出来的。物理化学方法中渗透着许多哲学方法论。物质永远可分、矛盾的对立统一、认识来源于实践又高于实践以及实践是检验真理的惟一标准等辩证唯物主义的观点和方法均被物理化学广泛采用。

物理化学虽然是一门理论化学,但它首先基础于科学实验。物理化学的发展始终遵循

“实践——认识——再实践——再认识”的规律，更具体地说，就是“实验、定律——假说、理论——再实践——新理论”的规律。例如气体状态方程就是按以下过程建立和发展起来的：低压下的气体实验——理想气体状态方程——高压下的气体实验——真实气体状态方程。另外，非电解质溶液与电解质溶液的理论、化学反应速率理论等物理化学理论的形成和发展都是人们自觉地运用唯物辩证法所取得的成果。

物理化学还常采用从简单到复杂，从理想系统到非理想系统的研究方法。例如，真实气体状态方程正是从简单的理想气体状态方程校正而来的。真实液态混合物化学势的表达式是很复杂的，但是，若从理想液态混合物的化学势出发，通过适当校正就可得到既简单又符合实际的真实混合物的化学势。这种循序渐进的科学方法，不仅是物理化学常用的研究方法，而且也是学习物理化学的一种好方法。

物理化学的研究方法除须遵循一般的科学方法外，由于本学科固有的特殊性，又有其自身特殊的研究方法，这就是热力学方法、量子力学方法和统计力学方法。热力学方法是宏观方法，量子力学方法是微观方法，而统计力学是联系两者的桥梁。

(1) 热力学方法 热力学是一门宏观科学，它以大量质点所构成的宏观系统作为研究对象。在处理问题时，它从经验得来的热力学三个定律出发，通过严密的论证和逻辑推理，根据系统变化前后的起始和终了状态的宏观性质（如体积、温度、压力和热效应等）推知化学变化的方向和限度，而不需要涉及物质内部的结构和过程的细节。这一方法决定了热力学结论的极大的可靠性，而且这种可靠性不因微观学说的发展而动摇，这正是热力学的长处。不过，由于热力学不能深入物质的内部结构，所以它对化学变化只能“知其然，而不知其所以然”。

(2) 量子力学方法 量子力学方法可以弥补热力学方法的不足，它从微观角度研究分子、原子结构及微观粒子的运动规律。将量子力学的基本理论用于分子、晶体的结构以及物质结构和性质之间关系的研究，就形成了结构化学的研究方法。所以，可以说结构化学的研究方法就是量子力学的方法，它们都是物理化学的微观研究方法。

(3) 统计力学方法 从研究对象来说，统计力学与热力学一样都是研究由大量粒子所组成的宏观系统。从研究目的来说，两者都是寻求系统宏观性质之间的关系及其变化规律，从而判断过程的方向和限度。但是，统计力学与热力学的研究方法是完全不同的。热力学只关心化学过程前后系统性质的变化，通过可测宏观性质（如温度、压力等）的变化来推知系统内部宏观性质（如热力学能、熵等）的变化，它是从宏观到宏观的方法。而统计力学则是从单个或少数微观粒子运动的行为出发，应用统计方法来推断大量粒子组成的宏观系统的变化规律，它是从微观到宏观的方法。统计力学把微观粒子的运动和宏观系统的性质联系起来，是联系宏观与微观的桥梁。

总而言之，物理化学的研究方法可概括为两类：一是宏观归纳法，即对大量生产实践和科学实验数据进行分析、归纳和综合，概括为定律或原理，从而得到宏观规律的理论。热力学第一、第二定律就是这样总结出来的。二是微观演绎法，在宏观理论的基础上，提出假说和模型，再通过数学演绎和推理，提出微观规律的理论。如化学反应速率理论，溶液理论等。这两种方法各具特点，自成体系，相互补充。两种方法的结合使人们对物质世界的认识逐渐从宏观深入到微观。

0.1.3 物理化学课程的内容和学习方法

物理化学是化工、轻工、石油、冶金、材料、医药、环境、铸造和地质等专业的一门重要基础理论课。对于培养工程技术人才的高等工业学校来说，化学热力学和化学动力学应当

是物理化学的两个重要内容,是解决生产实践和科学实验中有关化学过程的方向、限度、速率和机理问题所必须的基础知识。因此,热力学基础和化学动力学仍将在物理化学课程中占有相当重要的分量。化学平衡和相平衡是化学热力学原理对化学变化和相变化的具体应用,它们通过研究化学能与热能之间的转化规律解决这两种变化的方向和限度的问题。研究化学现象与电现象之间关系的内容是电化学,电化学这一章还将涉及一些与动力学有关的速率和机理问题。物质当其处在两相界面或处于高度分散状态时,将表现出许多特殊的性质,这些现象已被广泛应用于化工、石油、轻纺、农业和环境科学等领域。界面科学和胶体一章将介绍界面现象与分散现象的理论和实践。物理化学课程的上述内容主要涉及到宏观领域的变化。近代自然科学的发展驱使物理化学从宏观深入到微观,以便逐步揭示宏观现象的微观本质。目前,高等学校各学科正面临“面向 21 世纪教学内容和课程体系改革”,更新物理化学课程的内容,增加微观部分的比重是培养 21 世纪人才的需要。因此,在物理化学课程中专设三章介绍量子力学、结构化学和统计热力学的初步知识。

与其他几门基础化学课相比,学生们普遍感到物理化学难学。其实,只要找到正确的学习方法,学好物理化学也是不难的。现针对本课程的特点,提出几点学习方法供读者参考。

(1) 准确理解基本概念 物理化学将涉及很多概念,这些概念都是十分严格的。只有准确理解其真实含意和数学表达式,了解它们的使用范围才能正确加以应用。

(2) 区别对待重要公式和一般公式 物理化学的公式比较多,本书给出编号的就有几百个。学习时要区别哪些是重要公式,哪些是一般公式。重要公式是需要记住的,对一般公式只需理解它的推导过程,了解公式的适用条件,不要求强记。

(3) 正确对待数学推导 物理化学相对于其他基础化学课来说,要较多地用到数学知识,应当始终明白,数学推导在这里仅仅是一种工具,不是目的。为了得到一个重要公式,一些数学上的演绎是必不可少的。但是,一定不要被推导过程所迷惑。重要的是搞清推导过程所引入的条件,因为这些条件往往就是最终所得公式的适用范围和应用条件,它比起推导过程本身要重要得多。

(4) 认真进行习题演算 如果只阅读教科书而不做习题是学不好物理化学的,演算习题不仅可以帮助我们记住重要公式和熟悉其适用条件,锻炼运用公式的灵活性和技巧,更重要的是可加深对物理化学概念的理解。物理化学的某些概念是很抽象的,单靠文字定义很难理解它的含意。习题演算可以把抽象的概念具体化,而且同一概念可以在不同类型的习题中从多个角度去深入而全面地加以理解。因此,必须重视习题演算这一培养独立思考能力的环节。

(5) 重视物理化学实验 物理化学是理论与实验并重的学科。实验课可进一步培养学生分析、解决实际问题的能力和独立工作能力,进而加深对抽象理论的理解。有的学校已将物理化学实验单独设课,足见其重要性。

物理化学的学习方法还很多,不在这里赘述。何况再好的学习方法也不一定对每个人都适合。读者可以在学习实践中总结一套适合自身特点的方法。

0.2 物理化学的量和单位

0.2.1 量的基本概念

物理化学中将涉及许多物理量,如压力、温度、体积、热力学能、焓和熵等。物理量简称量。将物体或现象可以定性区别并能定量测量的属性称为量。物理化学研究自然现象和人

类实践的各种过程中物质的变化,而物质的变化是通过量及其变化反映出来的。

每一个量都有一个特定的名称,并用一个符号表示。例如,表示长短的量称为长度,用 l 表示。

量的大小是通过测量来确定的,测量,实际上就是计数。任何一个量都是以用来测量此量在两种情况下之比值(一个纯数)的完全规范操作来定义的。例如,我们不可能直接数得某个长度 l 的数,而只能按指定的方法用某个特定长度 $l^\ominus$ 与 l 相比较,它们的比值 $l/l^\ominus$ 是一个纯数,这个纯数与 $l^\ominus$ 相乘即得 l 。纯数 $l/l^\ominus$ 就是按规范操作测量长度所得的数。物理化学中的量都是用这种方法来测量的。

0.2.2 量纲与单位

量分基本量和导出量。基本量是可以单独定义的量,由这些量可以导出其他的量(有时要乘以数字因数)。由基本量导出的量称为导出量。在不考虑数字因数时,表示一个量是由哪些基本量导出的和如何导出的式子,称为此量的**量纲**或**量纲式**。基本量的量纲就是它本身。量纲只表示量的属性。

国际单位制 (Le Systeme International d'Unit'és, 简称为 SI) 中约定 7 个特殊的量为基本量,规定它们各自具有独立的量纲,这 7 个基本量是长度、质量、时间、电流、热力学温度、物质的量和发光强度,代表它们的符号分别是 l 、 m 、 t 、 I 、 T 、 n 和 I_v 。7 个基本量的量纲分别用 L 、 M 、 T 、 I 、 Θ 、 N 和 J 表示。导出量的量纲定性给出导出量与基本量之间的关系。例如,任一量 Q 的量纲可表示成 7 个基本量的乘方之积(有时还要乘一个数字因数):

$$\dim Q = L^\alpha M^\beta T^\gamma I^\delta \Theta^\epsilon N^\zeta J^\eta \quad (0.1)$$

例如,摩尔体积 V_m 的量纲为:

$$\dim V_m = L^3 N^{-1}$$

式(0.1)中各基本量纲的乘方指数,如 α 、 β 、 γ ……,称为量 Q 的量纲指数。所有量纲指数均为零的量称为**量纲一的量**或**无量纲量**,它们的量纲之积或量纲等于 1,例如,化学计量数、相对摩尔质量、标准平衡常数、质量分数等等都是量纲一的量。

任一量 Q 的量值可表达为量的数值 $\{Q\}$ 与其单位 $[Q]$ 的乘积:

$$Q = \{Q\}[Q] \quad (0.2)$$

或 Q 的数值为:

$$\{Q\} = Q/[Q] \quad (0.3)$$

例如,压力 $p = 100000 \text{ Pa}$, 物质的量 $n = 100 \text{ mol}$ 等或 $100000 = p/\text{Pa}$, $100 = n/\text{mol}$ 等。

要注意把量的单位与量纲区分开。量的单位是人为选定来确定量的大小,而量纲则只表示量的属性。

0.2.3 我国法定计量单位的构成

国际单位制(SI)是我国法定计量单位的基础,凡属 SI 的单位均是我国法定计量单位。

我国法定计量单位由以下五部分构成:

- (1) SI 基本单位(附录 1 表 1)。
- (2) 包括辅助单位在内的具有专门名称的 SI 导出单位(附录 1 表 2)。
- (3) 由于人类健康安全防护上的需要而确定的具有专门名称的 SI 导出单位(附录 1 表 3)。
- (4) SI 词头(附录 1 表 4)。

(5) 可与 SI 并用的单位 (附录 1 表 5)。

0.2.4 量方程式和数值方程式

(1) 量方程式

表示量与量之间关系的方程式称为量方程式。由于量的定义中不包含或暗含某种特定的单位, 所以, 量方程式也不应当包含或暗含某种特定的单位, 也就是说, 量方程式与量的单位的选择无关。例如, 理想气体的压力 p 、体积 V 、物质的量 n 和温度 T 之间的关系可用状态方程式表示为:

$$pV = nRT$$

若 V 、 n 、 T 和 R 均采用 SI 单位, 分别为 m^3 、 mol 、 K 和 $\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 则压力单位必然为 SI 的导出单位 Pa。

量方程式有时也包含数字因数, 但这些数字因数不是由于单位而是由于量本身的定义引进的。例如, 气体分子的平均平动能 ϵ_t 与温度的关系为

$$\epsilon_t = \frac{3}{2} kT$$

(2) 数值方程式

数值方程式是另一类量方程式, 它是量方程中的量选用特定单位所构成的。数值方程式的形式与各量所选用的单位有关, 因此在给出数值方程式时必须指明各量的单位。例如,

$$(p/\text{Pa})(V/\text{m}^3) = 1000 \frac{(m/\text{kg})[R/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})]}{M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

数值方程式中的数字(如上式中的 1000)是由于量 M 选用特定单位 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的结果。这种数值方程式在物理化学中不宜使用。但在进行量的计算时, 将有数值方程式出现。如某理想气体的质量 $m = 1\text{kg}$, 摩尔质量 $M = 0.3\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 温度 $T = 300\text{K}$, 体积 $V = 10\text{m}^3$, 求该理想气体的压力 p 为多少?

因

$$pV = nRT$$

故

$$\begin{aligned} p &= \frac{mRT}{MV} \\ &= \frac{1\text{kg} \times 8.31\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\text{K}}{0.3\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10\text{m}^3} = 831\text{Pa} \end{aligned}$$

0.2.5 量的数值在图表中的表示方法

近几年来, 包括本书第一版在内的国内多种物理化学教材均全面推广了法定计量单位, 过去量和单位中一些概念性错误, 如“摩尔数”, “ $n\text{mol}$ 物质”, “温度为 TK ”等等, 已经不常见。但是, 在某些化学教材和化学文献中关于量的数值在图表中的表示方法仍有一些混乱, 本书特别在此加以讨论。

(1) 按国际标准 (ISO) 和中国标准 (GB) 规定, 不得再使用 ppm 和 ppb 之类的符号, 而应当用 10^{-6} 和 10^{-9} 分别表示百万分之一和十亿分之一。同样, 用 % 代替 10^{-3} 也是一种不规范的表示方法。可以用 % 代替 10^{-2} , 但不允许用 % (m/m) 或 % (V/V) 表示质量百分数或体积百分数。正确的表示法是质量分数或体积分数, 例如, 质量分数为 0.50 或 50%, 体积分数为 0.35 或 35%。质量分数或体积分数还可以表示为 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $\text{ml} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

(2) 化学文献中量的数值常以作图或列表的形式表示。各类图表中量、单位及数值的关系应符合式 (0.2) 或式 (0.3)。图坐标的标注或表的表头应为纯数, 即量除以它的单位。例如, 乙醇的蒸气压 p 与温度 T 的关系可用表 0.1 中的数据表示。

表 0.1 乙醇蒸气压与温度的关系

T/K	$10^3 T^{-1}/\text{K}^{-1}$	p/kPa	$\ln(p/\text{kPa})$
160	6.50	0.20	-1.61
200	5.00	12.5	2.53
240	4.17	68.6	4.23
280	3.57	335	5.81
300	3.33	623	6.44

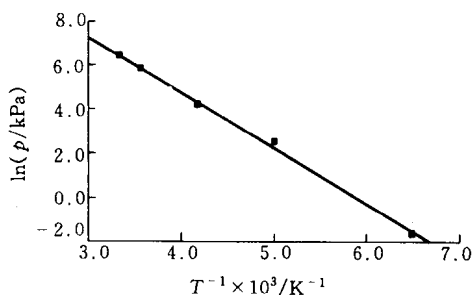


图 0.1 乙醇蒸气压与温度的关系

程为例，有：

$$\mu^*(g) = \mu^\ominus(g, T) + RT \ln(p/p^\ominus) \text{ 或 } \mu^*(g) = \mu^\ominus(g, T) + RT \ln\{p\}$$

$$\ln(p/[p]) = -A/(T \cdot \text{K}^{-1}) + B \text{ 或 } \ln\{p\} = -A/(T \cdot \text{K}^{-1}) + B$$

$$\text{dln}(k_A/[k_A]) = \frac{E_a}{RT^2} \text{d}T \text{ 或 } \text{dln}\{k_A\} = \frac{E_a}{RT^2} \text{d}T$$

本书将在第一版的基础上更全面贯彻 1993 年国家技术监督局发布的“中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—93”。

当用作图法表示乙醇蒸气压与温度的关系时，可用上表中第 2、4 列数据作图如图 0.1。

图中纵、横坐标轴的刻度应当是量的数值，其标注应当是用式 (0.3) 表示的式子，如纵坐标 $\ln(p/\text{kPa})$ 和横坐标 $10^3 T^{-1} \cdot \text{K}$ 。

同样，指数、对数和三角函数中的变量均应是纯数或量的量纲一的组合。例如， $\exp[-E_a/(RT)]$ 、 $\ln(p/p^\ominus)$ 、 $\ln(k/\text{s}^{-1})$ 、 $\sin(\pi x/a)$ 等等。以物理化学中常含有对数的量方

第1章 热力学基础

内 容 提 要

本章介绍热力学的基本概念、三个热力学基本定律和五个热力学函数。在此基础上讨论在物理过程和化学反应中变化方向与限度的判断方法。

1.1 气体的性质

1.1.1 低压下气体的性质

物质有三种主要的聚集状态：气态、液态和固态，也分别称为气体、液体和固体。同一物质在不同的外界条件（如温度、压力等）下，可处于不同的聚集状态；相同的外界条件下，不同的物质可处于不同的聚集状态。物质以哪种聚集状态存在，从微观上看，主要取决于物质分子的热运动和分子间的相互作用力。后一因素与物质分子间的距离密切相关。

在较高的温度（高于沸点）下，物质分子的热运动十分剧烈，分子间距离很大。相距很远的分子间作用力相当微弱，已经束缚不住剧烈运动着的分子，物质分子有充满整个容器的倾向。宏观上看，物质处于气体状态。气体的体积及形状皆由容器的体积及形状而定。

气体和液体可以流动，统称为**流体**。固体和液体分子间的距离比气体小得多，因此它们的体积质量比气体大得多。固体和液体统称为**凝聚态**。对化学热力学的研究一般从讨论气体的性质入手。

通常可用数量（物质的量 n 或质量 m ）、压力 p 、体积 V 和温度 T 四个基本宏观物理量来描述纯流体的状态。均匀纯流体的 n 、 p 、 V 和 T 之间有一定的函数关系，可用代数方程式表示它们之间的关系，这种方程式称为**状态方程**。在介绍气体的状态方程之前，先简单介绍一下这几个基本物理量。

物质的量 物质的质量 m 除以物质的摩尔质量 M 得物质的量 n ，单位为摩（尔）mol，即

$$n = m/M \quad (1.1)$$

压力 物理化学中通常提到的压力实际上是压强。它是垂直作用于单位面积上的力。压力的单位为帕（斯卡），用符号 Pa 表示。每平方米（ m^2 ）面积上受到 1 牛顿（N）垂直作用的力为 1Pa，故 $1\text{Pa} = 1\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。用帕作压力的单位显得太小，常用千帕（kPa）或兆帕（MPa）作单位， $1\text{kPa} = 10^3\text{Pa}$ ， $1\text{MPa} = 10^6\text{Pa}$ 。规定 100kPa 为**标准压力**，以 $p^\ominus$ 表示， $1p^\ominus = 100\text{kPa}$ （过去曾以 101.325kPa 为标准压力）。

温度 热力学温度是以水的三相点温度（273.16K）的 $1/273.16$ 作为温度的单位，称为开尔文（Kelvin），以符号 K（开）表示。热力学温度和实用的摄氏温度（单位 $^\circ\text{C}$ ）的分度相同。以 T 和 t 分别代表热力学温度和摄氏温度，两种温标的换算关系如下：

$$T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273.15 \approx t/^\circ\text{C} + 273 \quad (1.2)$$

体积 体积的单位为立方米（ m^3 ）。我国仍允许使用与 SI 单位并用的体积单位升（L）， $1\text{L} = 1\text{dm}^3 = 10^{-3}\text{m}^3$ 。

19 世纪因实验条件的限制，科学家们只能在常压和较低压力下进行实验，实验的精度也

不很高。在这样的条件下,从大量的实验中归纳出一个低压下各种气体通用的状态方程:

$$pV=nRT \quad (1.3)$$

R 为各种气体通用的比例常数,称为**摩尔气体常数**,简称**气体常数**, $R=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。 J (焦)为能量单位焦耳(Joule)的符号, $1\text{J}=1\text{N}\cdot\text{m}$ 。

由于低压下各种气体的 n 、 p 、 V 和 T 之间存在式(1.3)的关系,所以这四个物理量中只要知道其中任意三个,利用式(1.3)可求算另一个。

例 1.1 某化工车间每小时需用 500kg 乙烯。现拟建一存气量为该车间 1h 用气量的乙烯气柜。气柜中乙烯的温度按 30°C 、压力按 0.140MPa 考虑,计算气柜的体积。

解:按式(1.2):

$$T/\text{K}=30^\circ\text{C}+273=303$$

乙烯的摩尔质量 $M=0.0281\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。将 $n=m/M$ 代入式(1.3),气柜的体积:

$$\begin{aligned} V &= \frac{mPT}{Mp} = \frac{500\text{kg} \times 8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 303\text{K}}{0.02805\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \times 0.140\text{MPa}} \\ &= \frac{500\text{kg} \times 8.314\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 303\text{K}}{0.0281\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \times 1.40 \times 10^5\text{N}\cdot\text{m}^{-2}} = 321\text{m}^3 \end{aligned}$$

精确的实验表明,式(1.3)只对较高温度和很低压力下的气体才适用。温度越高,压力越低,气体的行为越符合式(1.3)的关系;反之,气体的温度越低,压力越高,气体的行为就越偏离式(1.3)。式(1.3)是各种气体在压力趋于零的极限状态下的表现,这是一种理想的状态。在这种理想状态下气体 n 、 p 、 V 和 T 间的关系完全符合式(1.3),气体这种行为称为**理想行为**。式(1.3)称为**理想气体状态方程**。在任何条件下 n 、 p 、 V 和 T 的关系均符合理想气体状态方程的气体称为**理想气体**。

实际上没有一种气体能在任何条件下均严格地遵从理想气体状态方程,因此理想气体只是从实际气体行为中抽象出来的一种概念,客观世界里并不存在。可是当温度足够高、压力足够低,在一定的测量精度要求之内,气体的 n 、 p 、 V 和 T 的关系可以符合理想气体状态方程。在这种情况下气体就具有理想气体的行为,或者说,可以将这种情况下的气体当作理想气体看待。

提出理想气体这个概念是因为它的状态方程比较简单,研究理想气体的行为比较方便。客观上存在的实际气体的行为比理想气体复杂得多。在物理化学中常常先将实际气体当作比较简单的理想气体来研究,然后将研究的结果按实际气体行为与理想气体行为的偏差作适当的修正,就可以准确地揭示实际气体的规律。此研究问题的方法十分有效,在物理化学中常使用。这也是要引入理想气体概念的主要原因。

气体处于较高温度和较低压力下就能符合理想气体状态方程,呈现理想行为。所谓的“较高温度和较低压力”首先与各种气体的本性(主要是分子间作用力与分子的大小)有关。在通常的精度要求下,大多数气体在常温、常压下就可看作理想气体。可是也有些气体,如 CO_2 、 NH_3 等,在常温、常压下与理想行为偏离较大。所以,各种气体符合理想气体状态方程的温度和压力范围不一样。有如下规律:越难液化的气体,即沸点越低的气体(如 H_2 、 He 、 Ar 等)符合理想气体状态方程的温度和压力范围越宽,即可在比较低的温度和比较高的压力下应用理想气体状态方程;反之,易液化的气体,即沸点较高的气体(如 CO_2 、 NH_3 、 SO_2 等)符合理想气体状态方程的温度和压力范围就较窄,甚至在较高的温度和很低的压力下也与理想行为有明显的偏差。

理想气体是实际气体在压力趋于零的极限状态下的表现。既然压力极低,气体分子间的距

离就非常大,分子间的作用力就弱到可以忽略不计。此外,分子间距离很大时,气体分子本身的体积 b (1mol 气体分子自身的体积) 与分子之间的自由空间 $V_f = V_m - b$ (V_m 为气体的摩尔体积) 相比,也可忽略不计。

用理想气体状态方程描述气体行为时,实际上是将气体分子看作无体积的质点,分子之间又无相互作用力,因此当压力增大时整个气体的体积 V_m 都可以成比例地被压缩。实际气体只有分子之间的自由空间 V_f 可以被压缩,而且由于分子间存在着相互作用,即便是自由空间也不能随压力增大而按比例地被压缩,所以实际气体的行为偏离理想行为。难液化的气体与易液化的气体相比,由于前者分子间吸引力较弱,所以即便在较高压力下仍可忽略分子间的作用力,从而符合理想气体状态方程的温度和压力范围比较宽。

某种气体在一定的温度和压力下能否看作理想气体,除与气体本性有关外,还应考虑到测量和计算的精度要求。例如 H_2 和 He 等难液化的气体在室温和常压下,一般可以看作理想气体,可是在精度很高的测量中,仍然可以察觉它们与理想行为的偏离。反之, CO_2 、 NH_3 等易液化的气体,虽然在室温和常压下它们的行为已偏离理想行为,可是在精度不高的估算中,仍然可以将它们当作理想气体来处理。

1.1.2 实际气体的状态方程

为描述较低温度和较高压力下实际气体的行为,已提出各种实际气体的状态方程。这些方程各有一定的适用范围和精确程度。当压力趋于零时,它们都可还原成理想气体状态方程。

1873 年范德华 (van der Waals) 从气体分子本身占有体积和分子间存在着相互作用两方面考虑,提出下面的范德华方程:

$$(p + n^2 a / V^2)(V - nb) = nRT \quad (1.4)$$

a 和 b 为与气体种类有关的特性常数,称为范德华常数。表 1.1 为部分气体的范德华常数。

表 1.1 气体的范德华常数

气 体	$a / (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b \times 10^5 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	气 体	$a / (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b \times 10^5 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	气 体	$a / (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b \times 10^5 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
Ar	0.1363	3.219	Cl_2	0.6577	5.622	CH_4	0.2282	4.278
H_2	0.0247	2.661	CO_2	0.3639	4.267	C_2H_4	0.4529	5.714
O_2	0.1378	3.183	H_2O	0.5535	3.049	C_2H_6	0.5560	6.380
N_2	0.1408	3.913	NH_3	0.4224	3.707	C_6H_6	1.823	1.154

当 $n = 1\text{mol}$ 时,范德华方程为:

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (1.5)$$

范德华方程中的 a/V_m^2 称为内压力 p_i 。内压力反映了实际气体分子间作用力对气体压力所产生的影响。实际气体的压力加上内压力相当于实际气体不存在分子间作用力时表现出的压力,即 $p + p_i$ 为实际气体理想化以后应产生的压力。常数 a 是与气体分子间作用力有关的范德华常数。不同气体,分子间作用力不同, a 的数值也不相同。

由于实际气体的每个分子都有一定的体积,而不是没有体积的质点,因此从校正分子本身占有体积的角度考虑,应该用自由体积 $V_m - b$ 代替总体积 V_m 。范德华综合考虑了内压力和分子本身占有体积两方面因素,提出了式(1.5)形式的实际气体状态方程。虽然范德华方程建立在对实际气体模型进行理论分析的基础上,但方程中所包含的两个范德华常数都是由实测数据推算出来的,所以范德华方程是一个半理论、半经验的实际气体状态方程。

欲利用范德华方程由气体的 n 、 p 和 V 计算 T ，可将式(1.4)或式(1.5)改写成 $T=f(n, p, V)$ 的形式，将数据代入后即可求得 T 。类似地，将式(1.4)或式(1.5)改写成 $p=f(n, V, T)$ 的形式，可由 n 、 V 和 T 求算 p 。如果已知气体的 n 、 p 和 T ，欲用范德华方程计算 V ，可将式(1.5)重排成变量 V 的多项式：

$$abn^3 - an^2V + (nbp + nRT)V^2 - pV^3 = 0 \quad (1.6)$$

用尝试法或其他解代数方程的近似方法求上式的实根，即为 V 。用范德华方程求算 n 也会遇到代数方程求实根的问题，计算方法与求 V 的方法类似。

例 1.2 将 10.0mol N_2 气装在 10.0dm³ 的钢瓶中，测得 N_2 气的压力为 2.50MPa，试用范德华方程计算 N_2 气的温度。

解：从表 1-1 中可查到 N_2 气的范德华常数为：

$$a = 0.1408 \text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2} \text{ 和 } b = 3.913 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

改写式 (1.5)，得：

$$T = \frac{1}{R} \left(\frac{p}{n} + \frac{na}{V^2} \right) (V - nb)$$

将范德华常数及已知条件代入上式：

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{8.31 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left[\frac{2.50 \text{MPa}}{10.0 \text{mol}} + \frac{10 \text{mol} \times 0.1408 \text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}}{(10.0 \text{dm}^3)^2} \right] \times \\ &\quad (10.0 \text{dm}^3 - 10.0 \text{mol} \times 3.913 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 305 \text{K} = 32^\circ\text{C} \end{aligned}$$

虽然实际气体使用范德华方程的运算结果一般比用理想气体状态方程准确（参见表 1.2），但由于实际气体的行为远比范德华方程所考虑的复杂，所以范德华方程的适用范围仍有一定的限制。对多数气体，范德华方程可以较好地在中等压力（例如几个兆帕）以下使用。

表 1.2 范德华方程与理想气体状态方程计算结果的比较

($T = 373.2 \text{K}$)

气 体	实测压力 p/MPa	用范德华方程计算用理想气体状态方程计算			
		p/MPa	偏差/%	p/MPa	偏差/%
H_2	5.07	5.09	+0.4	4.93	-2.6
H_2	7.60	7.67	+0.9	7.32	-3.6
H_2	10.1	10.2	+0.8	9.62	-5.0
CO_2	5.07	5.01	-1.0	5.77	+14.0
CO_2	7.60	7.43	-2.3	9.35	+17.3
CO_2	10.1	9.71	-4.2	13.5	+33.5

1901 年卡美林-昂尼斯 (Kammerlingh-Onnes) 提出下面类型的实际气体状态方程：

$$pV_m = A + Bp + Cp^2 + \dots \quad (1.7)$$

$$pV_m = A + B'/V_m + C'/V_m^2 + \dots \quad (1.8)$$

这种类型的方程称为维里 (Virial) 方程。方程中的 A 称为第一维里系数， B 或 B' 称为第二维里系数， C 或 C' 称为第三维里系数，等等。维里系数与气体的本性有关，也受温度变化的影响。使用维里方程时，可根据温度、压力范围及计算精度要求来决定方程右端选取几项。项数取得越多，方程的适用范围越宽，计算结果越准确，但运算也越麻烦。对这类方程的运算最好在计算机上进行。

1.1.3 通用压缩因子图

一种计算实际气体 n 、 p 、 V 和 T 之间关系的方便而又带普遍性的方法是通用压缩因子图法。在介绍这种方法之前需要先介绍一些有关临界参数及对比状态的知识。

1869 年安德鲁斯 (T. Andrews) 进行在各种温度下 CO_2 的 $p \sim V$ 关系的研究。图 1.1 中各条曲线为不同温度下 CO_2 的 $p \sim V_m$ 关系, 为 $p \sim V_m$ 等温线。从图 1.1 中可以看出, 不同温度下等温线的形状不同。

温度高于 304.3K, 等温线都是无突然转折的平滑曲线, 且温度越高, 越接近于等轴双曲线。这是因为在高温、低压下, 实际气体接近于理想气体, 等温线大致可用 $pV_m = RT$ 方程描写。

温度低于 304.3K, 各条等温线中部都有一段与横坐标平行的水平线段。以 273K 时的等温线为例。当压力很低时, 处于线上 d 点的 CO_2 为气体状态。在将气体压缩到 e 点以前, 状态沿 de 线变化, 均为气体, 随压力增大, V_m 减小。当压缩到 e 点时, 开始出现与气体呈平衡的液体。这种处于气、液平衡的状态称为**饱和状态**。饱和状态下的气体称为**饱和蒸气**; 液体称为**饱和液体**。饱和蒸气的压力称为**饱和蒸气压**, 简称**蒸气压**。一定温度下, 各种纯物质的蒸气压为恒定值。e 点对应的压力就是 273K 下液体 CO_2 的蒸气压。继续压缩, 从 e 点至 f 点系统始终保持气体与液体共存, 压力也始终保持在 273K 下 CO_2 的饱和蒸气压值。只是越靠近 f 点, 气体转变成液体的量越多。在 f 点处, 气体的液化已基本完成。此后若继续压缩, 等温线将陡直地上升, 这段陡直上升的曲线显示液体 CO_2 被压缩。由于液体的压缩性比气体小得多, 所以尽管压力明显增大, 但 V_m 变化不多。

低于 304.3K 的其他等温线的变化情况与上面介绍的 273K 等温线大致相同, 从气体压缩成液体的过程中都会出现气体和液体呈平衡的状态, 等温线中部出现一段水平线段。但是随着温度升高, 这段水平线段逐渐缩短 (例如 293K 等温线的水平线段为 $\overline{e'f'}$, $\overline{e'f'} < \overline{ef}$), 到 304.3K 时, 水平线段缩为一点 C。温度高于 C 点相应的温度 (304.3K), 无论加多大压力都不可能使 CO_2 液化。C 点称为液化的**临界点**。临界点时物质所处的状态称为**临界状态**。在临界状态下气体和液体的性质 (如密度) 无明显区别, 气体和液体之间的界面消失。临界状态时的温度和压力分别称为**临界温度**和**临界压力**, 以 T_c 和 p_c 表示。各种气体高于临界温度无论加多大的压力均不能液化, 所以临界温度是气体有可能液化的最高温度。临界压力即为在临界温度下使气体液化所需要的最小压力。在临界温度与临界压力下的摩尔体积称为**临界摩尔体积**, 简称**临界体积**, 以 V_c 表示。 p_c 、 V_c 和 T_c 统称为**临界参数**或**临界常数**, 它们是物质的特性常数。表 1.3 为一些物质的临界参数。

由于实际气体不能严格地遵从理想气体状态方程, 所以 $pV_m \neq RT$ 。但是如果将实际气体对理想气体的偏差都归结为一个校正因子 Z , 即可将实际气体的状态方程统一写成:

$$pV = ZnRT \quad (1.9)$$

$$\text{或} \quad pV_m = ZRT \quad (1.10)$$

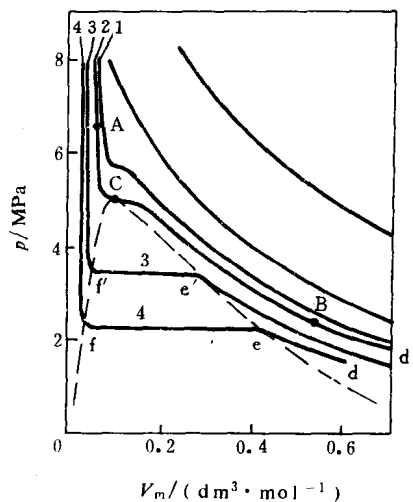


图 1.1 CO_2 的 $p \sim V_m$ 等温线

1—323K; 2—304.3K;

3—293K; 4—273K