

高 等 学 校 教 材

# 基础物理化学

大连理工大学 王新平 王旭珍 王新葵 编著

 高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

# 基础物理化学

JICHU WULI HUAXUE

大连理工大学

王新平 王旭珍 王新葵 编著



高等教育出版社·北京  
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

## 内容简介

本书在确保化学热力学、化学动力学及其他重要基础知识结构系统完整的前提下,对传统的非基础性物理化学内容进行了显著的删减,而对实用性很强的基础物理化学内容进行了适当增加,从而使本书更适合化工及相关专业本科少学时物理化学课程教学使用。

全书共分为9章。第1~4章化学热力学,包括化学热力学基础、多组分系统热力学、化学平衡和相平衡。第5章界面化学,将化学热力学进一步延伸到高分散系统。第6章化学动力学基础,学习反应速率的基本规律。第7章和第8章光化学和电化学,将化学热力学和化学动力学进一步扩展到向环境输出光能、电能或由环境输入光能、电能的特殊系统。第9章统计热力学初步,使学生能够对系统内分子的运动形态、能量的非刻一性和分布规律形成初步的认知。

与本书配套出版的有学习指导和多媒体电子教案。

## 图书在版编目(CIP)数据

基础物理化学/王新平,王旭珍,王新葵编著. —北京:高等教育出版社,2011.9  
ISBN 978-7-04-033321-3

I. ①基… II. ①王…②王…③王… III. ①物理化学—高等学校—教材 IV. ①O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第159753号

策划编辑 付春江 责任编辑 田琳 封面设计 于文燕 版式设计 马敬茹  
插图绘制 尹莉 责任校对 刘春萍 责任印制 韩刚

---

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社 址	北京市西城区德外大街4号	网 址	<a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a>
邮政编码	100120		<a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a>
印 刷	高等教育出版社印刷厂	网上订购	<a href="http://www.landraco.com">http://www.landraco.com</a>
开 本	787×1092 1/16		<a href="http://www.landraco.com.cn">http://www.landraco.com.cn</a>
印 张	19.25	版 次	2011年9月第1版
字 数	470 000	印 次	2011年9月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	28.90元

---

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换  
版权所有 侵权必究  
物料号 33321-00

# 前 言

物理化学是借助数学、物理学等基础学科的理论及其实验手段来研究物质系统的化学行为原理、规律和方法的科学。正因为如此,物理化学成为高等学校化学、化工及相关专业,如生物化工、环境工程、制药工程、精细化工等专业本科生的重要基础课之一。在科学技术迅速发展的今天,物理化学对化学学科发展的贡献与日俱增。从化学化工及相关专业本科生的发展需要出发,我们编写了这部以化学热力学和化学动力学为核心的基础物理化学教材。

本教材的第一个特点是,知识框架体系有利于培养学生分析和解决科研、生产中实际问题的能力。本教材对学生能力培养的核心目标是:通过学习,对未知过程自发性及限度进行科学判断,使学生能够切合实际地研究新反应、提高目的产物的产率;使学生能够利用自发趋势较大的过程设计开发新能源,并能设计利用现有能源(如电能、光能),使通常条件下的非自发过程得以实现。当然,因为化学反应在实际条件下的放热量是工业反应装置安全设计及热能充分利用的基础,所以本教材对相关内容也给予了充分的重视。动力学不仅是实现上述热力学判断的基础,还是将化学热力学计算推向深入的应用。例如,在求得各反应物反应级数以及竞争反应的活化能后,可以设计优化反应条件以有效地抑制副产物生成,以便更多地得到主产物。因此,在本教材中化学动力学内容也占了相当的比重。

高分散系统(如胶体)与常规系统相比,其表面积大出1~3个数量级。因此,其热力学性质依据分散度的不同而不同程度地区别于常规系统。为使本教材给出的热力学内容也适用于高分散系统,本教材将该部分内容作为第一至四章化学热力学的补充部分,安排在第五章学习。另外,由于光化学和电化学中所涉及的化学热力学、化学动力学在表现形式上的特殊性,本教材将该部分的核心内容编入光化学反应和电化学相关章节中。这些内容包括:利用自发性大的化学反应将其化学能转变为电能、光能,利用电能、光能使非自发反应得以实现,以及由外电路电流强度给出实际反应速率,等等。

本教材的第二个特点是,有些传统的非基础性内容,虽然从属于物理化学,但由于对学生科学认识的形成贡献较小,本教材对其进行了显著的删减。从实际需要出发,在确保化学热力学和化学动力学知识结构完整、通畅和注重应用的基础上,理顺物理化学的核心基础内容,从而用较少的学时即可使学生掌握物理化学的主体知识。因此更适合化工专业学生的学习。

本教材的第三个特点是,将物理化学知识体系梳理得更便于自学。将物理化学内容紧扣科研和生产应用实例,从而达到既有利于学生学习,又有利于学生应用这些理论实现创新的双重目的。为降低学生学习物理化学抽象知识的难度,开阔学生对科学前沿和生产实际的视野,本教材在各章节中都引入了相当数量的应用实例,并注重各章节内容的贯通联系。对于本科生,逐渐培养其自学能力,是培养创新型人才的必要环节。为更好地达到这一目的,本教材将一些特别适合学生自学的重要内容用“\*”给出了标记,并尽可能地相应部分处理得易于理解。

以化学热力学和化学动力学为核心,全书共分为9章。第1~4章为化学热力学,包括化学

热力学基础、多组分系统热力学、化学平衡和相平衡。第5章为界面化学,将化学热力学进一步延伸到高分散系统。第6章化学动力学基础,学习反应速率的基本规律。第7章和第8章为光化学和电化学,将化学热力学和化学动力学进一步扩展到向环境输出光能、电能,或由环境输入光能、电能的特殊系统。第9章为统计热力学初步,通过本章的学习,让学生初步理解统计热力学的研究方法,对系统内分子的运动形态、能量的非单一性和分布规律形成初步的认知,从而与在第6章学习的简单碰撞理论、活化络合物理论一起,对化学反应形成整体认识。

本教材的1~7章及第9章由王新平编写,第8章及其习题由王旭珍编写,其他各章习题由王新葵编写。为使本教材更适合少学时的工科物理化学教学,在本教材编写过程中,北京大学高盘良教授和华东理工大学黑恩成教授对于本书的框架结构及内容表现形式都提出了非常宝贵的建议,对教材的内容给予了非常具体的指导。如教材中利用相图制备钕-铁-硼强永磁性材料的应用实例、稀溶液沸点升高系数的推导等都来自高盘良教授的建议。书中的部分习题也由高盘良教授直接给出。他们作为名师所表现的德识无不令我们感到敬佩,并决心向他们学习。在此再次对他们给予本教材的指导和表示最由衷的谢意!

编著者

2011年2月10日

# 目 录

第 0 章 物理化学概论 .....	1	1. 热容 .....	16
§ 0.1 物理化学概要 .....	1	2. $C_{p,m}$ 和 $C_{v,m}$ 的关系 .....	17
1. 化学热力学 .....	1	3. 理想气体的热力学能、焓及热容 .....	17
2. 化学动力学 .....	2	4. 定容变温和定压变温过程 .....	18
3. 界面化学 .....	2	§ 1.8 理想气体的绝热过程 .....	19
4. 量子化学 .....	2	§ 1.9 相变热 .....	21
5. 统计热力学 .....	2	§ 1.10 实际气体的热力学能 和焓 .....	23
§ 0.2 物理化学课程的学习方法 .....	3	§ 1.11 化学反应进度和化学 反应的标准摩尔焓 .....	24
§ 0.3 物理化学量的表述 .....	3	1. 化学反应进度 .....	24
第 1 章 化学热力学基础 .....	5	2. 化学反应的标准摩尔焓[变] .....	25
§ 1.1 热力学基本概念 .....	5	3. 298.15 K 下化学反应的标准 摩尔焓 .....	26
1. 系统和环境 .....	5	4. 任意温度 $T$ 下化学反应的 标准摩尔焓 .....	26
2. 广度性质和强度性质 .....	6	§ 1.12 热力学第二定律 .....	28
3. 热和功 .....	6	1. 热力学第二定律的经典表述* .....	28
4. 相和相变 .....	7	2. 克劳修斯不等式 .....	30
5. 液体的正常沸点和标准沸点 .....	7	3. 熵增原理 .....	32
6. 状态函数和过程函数 .....	7	4. 环境熵变的计算 .....	32
7. 系统的典型变化过程 .....	8	5. 系统熵变的计算 .....	33
§ 1.2 热和功的计算 .....	8	§ 1.13 热力学第三定律 .....	38
§ 1.3 准静态过程 .....	10	1. 规定摩尔熵和标准摩尔熵 .....	38
§ 1.4 可逆途径和可逆过程 .....	12	2. 化学反应熵变的计算 .....	39
1. 可逆途径 .....	12	§ 1.14 亥姆霍兹函数和吉布斯 函数 .....	40
2. 可逆过程 .....	13	1. 亥姆霍兹函数的定义 .....	40
§ 1.5 热力学第一定律和热力学能 .....	14	2. 亥姆霍兹函数判据 .....	40
1. 热力学第一定律 .....	14	3. 吉布斯函数的定义 .....	41
2. 热力学能 .....	15	4. 吉布斯函数判据 .....	41
§ 1.6 定容热、定压热和焓 .....	15	§ 1.15 热力学函数的基本	
1. 定容热 .....	15		
2. 定压热和焓 .....	15		
§ 1.7 定容变温和定压变温 过程 .....	16		

关系式	43	3. 理想液态混合物的性质	72
1. 热力学基本方程	44	4. 理想液态混合物的气-液平衡	73
2. 麦克斯韦关系式	45	§ 2.6 理想稀溶液	75
3. 热力学状态方程	46	1. 理想稀溶液的定义	75
4. 吉布斯-亥姆霍兹方程	47	2. 理想稀溶液中溶剂和溶质的 化学势	75
§ 1.16 单组分系统相变热力学	50	§ 2.7 稀溶液的依数性	77
1. 克拉佩龙方程	51	1. 蒸气压下降	77
2. 克劳修斯-克拉佩龙方程	52	2. 沸点升高	77
3. 液体的蒸发焓与温度的关系	53	3. 凝固点降低	79
4. 外压对液(或固)体饱和蒸气压的 影响	53	4. 渗透压	80
习题	55	§ 2.8 实际液态混合物和实际 溶液	81
<b>第 2 章 多组分系统热力学</b>	<b>60</b>	1. 实际液态混合物	81
§ 2.1 偏摩尔量	61	2. 实际溶液	82
§ 2.2 化学势和化学势判据	62	习题	83
1. 化学势的定义	62	<b>第 3 章 化学平衡</b>	<b>86</b>
2. 多组分均相系统的热力学基本 方程	62	§ 3.1 化学反应的限度	87
3. 多组分多相系统的热力学基本 方程	64	1. 反应程度没有限度的反应	87
4. 平衡的化学势判据	64	2. 反应程度有限度的反应	88
5. 物质在两相间自发转移	64	3. 定容反应	89
6. 化学反应的自发方向和限度	65	§ 3.2 化学反应的标准平衡 常数	90
§ 2.3 气体组分的化学势和 逸度	66	1. 理想气体的反应	90
1. 纯理想气体的化学势	66	2. 实际气体的反应	93
2. 理想气体混合物中组分 B 的 化学势	66	3. 气体与纯固体(或纯液体)的 反应	93
3. 实际气体的逸度和化学势	67	4. 纯固体化合物的分解反应	94
4. 实际混合气体中组分 B 的 化学势	68	5. 液态混合物中的反应	95
§ 2.4 稀溶液的两个经验定律	68	6. 液态稀溶液中的反应*	96
1. 多组分系统组成的表述方法	68	§ 3.3 范特霍夫定温方程的 应用	97
2. 稀溶液的两个经验定律	69	§ 3.4 影响化学反应平衡的 因素	98
§ 2.5 理想液态混合物	70	1. 反应温度	98
1. 理想液态混合物的定义	70	2. 反应系统的压力	100
2. 理想液态混合物中组分 B 的 化学势	71	3. 反应系统中的惰性气体	100
		§ 3.5 同时平衡与偶合反应*	101

1. 平行反应的平衡 .....	101	溶质浓度的关系 .....	139
2. 连串反应(偶合反应)的平衡 .....	101	§ 5.2 表面铺展和润湿 .....	139
习题 .....	104	1. 表面铺展 .....	139
<b>第4章 相平衡</b> .....	107	2. 表面润湿 .....	140
§ 4.1 相律 .....	107	§ 5.3 液体表面的热力学性质 .....	141
1. 组分数 $C$ .....	107	1. 弯曲液面的附加压力 .....	141
2. 自由度 $f$ .....	108	2. 由附加压力导致的毛细管现象 .....	142
3. 相律的推导* .....	108	3. 弯曲液面的饱和蒸气压 .....	143
§ 4.2 单组分系统相图 .....	109	§ 5.4 物质的亚稳状态 .....	144
1. 水的相图 .....	109	1. 过饱和蒸气 .....	144
2. 二氧化碳的相图 .....	110	2. 过热液体 .....	145
3. 超临界流体的性质和应用 .....	111	3. 过冷液体 .....	146
§ 4.3 二组分液体完全互溶的		4. 过饱和溶液 .....	146
气-液相图 .....	112	§ 5.5 溶质在溶液表面上的	
1. $p-x$ 图 .....	112	吸附 .....	147
2. $t-x$ 图 .....	113	1. 溶质在溶液表面上的吸附规律 .....	147
§ 4.4 完全不互溶二组分液体的		2. 表面活性剂在溶液中的分布 .....	148
液-液及气-液相图 .....	117	3. 表面活性剂* .....	149
§ 4.5 液态部分互溶的二组分液-		§ 5.6 固体表面对气体的吸附 .....	149
液、气-液相图 .....	118	1. 物理吸附和化学吸附 .....	150
1. 部分互溶的液-液相图 .....	118	2. 吸附剂表面的吸附位和吸附质的	
2. 部分互溶的液-液、液-气相图 .....	119	化学吸附态 .....	150
§ 4.6 二组分液-固相图 .....	120	3. 兰缪尔吸附 .....	151
1. 液相完全互溶、固相完全不互溶		4. 两种吸附质(A和B)竞争同一种	
的相图 .....	120	吸附位的兰缪尔吸附 .....	153
2. 液相完全互溶、固相部分互溶的		5. 吸附质的对称解离兰缪尔吸附 .....	153
相图 .....	124	6. BET 多分子层吸附及固体表面积	
习题 .....	128	测定* .....	154
<b>第5章 界面化学</b> .....	133	7. 常见的吸附定温线* .....	154
§ 5.1 表面张力和表面能 .....	133	§ 5.7 高度分散在液相中的固体	
1. 表面功 .....	134	微粒 .....	155
2. 定温、定压下,表面的自发减小		1. 溶胶的粒径分布 .....	155
趋势 .....	134	2. 溶胶的胶团结构 .....	156
3. 系统吉布斯自由能随物质分散度		3. 溶胶的稳定性 .....	157
的变化* .....	135	4. 溶胶的聚沉 .....	157
4. 高度分散物质的特殊性质* .....	137	5. 胶体的电动性质* .....	158
5. 影响表面张力的因素 .....	138	6. 由水溶胶形成的水凝胶和干凝胶* .....	159
6. 溶液的表面张力与溶质特性、		7. 利用反相微乳液法制备纳米粒子* .....	159



习题 .....	160	2. 总包反应的活化能 .....	188
<b>第 6 章 化学动力学</b> .....	163	<b>§ 6.8 元反应的速率理论*</b> .....	190
<b>§ 6.1 微分反应速率方程</b> .....	164	1. 简单碰撞理论 .....	190
1. 定容条件下的反应速率 .....	164	2. 活化络合物理论 .....	193
2. 化学反应速率与反应参与物浓度 的关系 .....	164	<b>§ 6.9 催化剂对反应的影响*</b> .....	194
3. 气相反应的分压速率系数与浓度 速率系数间的关系 .....	165	1. 催化剂的基本特征 .....	194
<b>§ 6.2 积分反应速率方程</b> .....	166	2. 多相催化和均相催化的特点 .....	195
1. 零级反应 .....	166	3. 固相催化剂的常规组分 .....	195
2. 一级反应 .....	167	4. 固体催化剂表面的活性中心 .....	195
3. 二级反应 .....	167	<b>§ 6.10 气 - 固相催化反应*</b> .....	196
4. $n$ 级反应 .....	170	1. 反应物与催化剂的表观接触 时间 .....	196
<b>§ 6.3 通过宏观动力学建立反应        微分速率方程</b> .....	171	2. 气 - 固相催化反应机理 .....	196
1. 实验研究方法 .....	171	3. 气 - 固相催化反应的表观活 化能 .....	198
2. 反应级数的确定 .....	171	<b>§ 6.11 液相反应*</b> .....	200
<b>§ 6.4 元反应质量作用定律</b> .....	174	1. 热力学因素 .....	200
1. 元反应的反应分子数 .....	174	2. 动力学因素 .....	200
2. 元反应的质量作用定律 .....	175	<b>§ 6.12 链反应</b> .....	201
3. 反应速率控制步骤 .....	175	1. 直链反应的速率方程 .....	202
<b>§ 6.5 反应速率与温度的关系</b> .....	176	2. 支链反应与爆炸界限 .....	203
1. 范特霍夫规则 .....	176	习题 .....	204
2. 阿伦尼乌斯方程 .....	176	<b>第 7 章 光化学反应*</b> .....	210
3. 与 $k_c$ 和 $k_p$ 对应的活化能* .....	178	<b>§ 7.1 光化学反应热力学</b> .....	210
4. 应用阿伦尼乌斯方程应注意的 问题* .....	179	1. 光化学定律 .....	210
5. 在较宽的温度范围内 $E_{a,c}$ 随温度 的变化* .....	180	2. 光能与光化学反应平衡 .....	211
6. 元反应的活化能与反应热力学 能变 .....	180	<b>§ 7.2 光化学反应动力学</b> .....	214
<b>§ 6.6 几种简单的复合反应</b> .....	181	1. 光化学的量子效率 .....	214
1. 平行反应 .....	181	2. 光化学反应速率受温度的影响 .....	215
2. 对行反应 .....	183	习题 .....	215
3. 连串反应* .....	184	<b>第 8 章 电化学</b> .....	216
<b>§ 6.7 复杂复合反应的动力学        方程推导</b> .....	186	<b>§ 8.1 电化学基本概念及法拉第        电解定律</b> .....	217
1. 动力学方程推导中的近似处理 .....	186	1. 电化学基本概念 .....	217
		2. 法拉第电解定律 .....	217
		<b>§ 8.2 电解质溶液的导电性质</b> .....	218
		1. 离子的电迁移 .....	218
		2. 电导、电导率和摩尔电导率 .....	219

3. 电导率、摩尔电导率与电解质浓度的关系	220	§ 8.8 电化学应用	254
4. 离子独立运动定律	222	1. 金属的电化学腐蚀与防腐	254
5. 电导测定的应用	223	2. 化学电源	256
§ 8.3 电解质溶液的热力学性质	224	3. 电化学合成	260
1. 电解质的平均活度和平均活度因子	224	习题	260
2. 电解质溶液的离子强度	226	第9章 统计热力学初步	264
3. 德拜-休克尔极限定律	226	§ 9.1 前言	264
§ 8.4 可逆电池	228	§ 9.2 等概率原理和最概然分布	265
1. 可逆电池	228	§ 9.3 玻耳兹曼分布和粒子的配分函数	267
2. 可逆电极与电极反应	230	1. 玻耳兹曼分布	267
3. 电池电动势的测定	231	2. 粒子的配分函数	268
4. 电池图式与电池反应	232	3. 粒子配分函数的析因子性质	269
5. 可逆电池热力学	234	4. 能量零点的选择对配分函数的影响	270
§ 8.5 电动势产生的机理与电极电势	236	§ 9.4 粒子配分函数的计算	271
1. 电池电动势产生的机理	236	1. 电子配分函数	271
2. 电极电势	238	2. 转动配分函数	272
3. 由电极电势计算电池电动势	241	3. 振动配分函数	273
4. 浓差电池电动势的计算	242	4. 平动配分函数	274
§ 8.6 电动势测定的应用	244	5. 能级的能差及配分函数的比较	275
1. 判断氧化-还原反应的趋势	244	§ 9.5 热力学函数与配分函数的关系	275
2. 求各类化学反应的平衡常数	245	1. 热力学能	275
3. 测定电解质溶液的离子平均活度因子	246	2. 熵	276
4. 测定溶液的 pH	247	3. 其他热力学函数	276
§ 8.7 不可逆电极过程	248	§ 9.6 统计热力学应用举例	277
1. 电化学反应速率——电流密度	248	1. 理想气体的 $U$ 和 $H$	277
2. 分解电压	249	2. 理想气体的状态方程	278
3. 极化作用与超电势	250	3. 单原子理想气体的热容	278
4. 电解时电极反应的竞争	253	习题	279
		附录	280

# 第 0 章

## 物理化学概论

### § 0.1 物理化学概要

物理化学是化学科学的一个分支。它由物理学的基本规律出发,研究化学变化过程的规律,因此被称为物理化学。物理化学除主要研究化学变化过程的规律(平衡规律和速率规律)外,还研究物质系统发生压力( $p$ )、体积( $V$ )、温度( $T$ )变化(简称  $p$ 、 $V$ 、 $T$  变化)和相变化(即气、液、固聚集形态变化)的规律,以及与这些变化密切相关的物质结构和性质的变化。

就物理化学的范畴而言,其内容可大致分为化学热力学、化学动力学、界面化学、量子化学、统计热力学和电化学等。

#### 1. 化学热力学

化学热力学是研究和解决变化过程的能量效应和平衡规律的科学。化学热力学研究的对象是包含大量粒子(分子、原子和离子)的宏观系统。由化学热力学可以有效地判断该宏观系统在  $p$ 、 $V$ 、 $T$  变化、相变化和化学变化过程中的热效应、自发变化的方向和限度。通过化学热力学,可以计算得到利用自发过程可以索取的最大非体积功(如电能、光能)。反之,对于一个非自发过程,也可由化学热力学计算得到让它能够进行时必需输入的非体积功。因此,化学热力学奠定了现代物理化学的基础,它是化学、化工研究人员和设计人员科技创新中不可或缺的科学理论。

本教材对该部分内容进行了较详细的阐释,致力于让学生对该部分内容学深学透,达到学以致用。

## 2. 化学动力学

在通常情况下,化学动力学指的是宏观动力学,其研究的对象是宏观系统。化学动力学主要研究各种因素(包括反应参与物的浓度、反应温度、催化剂、溶剂、光、微波等)影响反应速率的规律和反应机理。

如前所述,化学热力学能够给出宏观系统物质变化过程的能量效应及过程的自发方向和限度。但是,它却无法预测该过程达到指定程度所需的时间和应该如何控制反应条件。如果化学热力学可概括为判断宏观系统变化过程自发方向、限度和相关能量的科学,那么,化学动力学便可概括为如何不可逆地实现这些过程的科学。对于一个化学反应而言,假如其真实的化学反应机理能够得到确认,则不难提出加速(或抑制)反应的有效方法。因此,研究反应条件与反应速率的关系,从而推测反应机理的宏观动力学研究是极为重要的。该部分内容也是化学动力学的基本内容。

近年来随着计算机技术的飞速发展,以分子束技术在分子水平上研究反应机理的微观动力学开始迅速发展起来。该部分内容对于认识反应过程的真实步骤也是非常重要的。但因受篇幅所限,该部分内容未列入本教材。

## 3. 界面化学

物质的分子、原子处于界面时比处于体相中时具有显著高的位能,这使得它们在界面处时表现出一些特殊的性质。例如,处于界面层的分子极易吸附异种分子、具有特殊的催化性能等。对于高度分散的系统,因其处于界面处的分子(或原子)所占的比例很大,这使得高度分散的系统(如纳米材料)在热力学性质上与常规宏观系统差别很大。因此,一般情况下将界面性质和高度分散系统的热力学单独列出学习。

## 4. 量子化学

量子化学研究的对象是单一原子、离子、分子或原子簇。它探求原子结构、分子结构,从而揭示化学键的本质、分子的性质与其内部化学键之间的关系。该部分内容理论性很强,较少的学时难以使学生对该部分内容形成深透的认识。因此,建议理科化学专业对该部分内容单独设课。正是由于这一原因,该部分内容未列入本教材中。

## 5. 统计热力学

组成宏观系统的大量微观粒子(分子、原子和离子)在瞬间所处的能态是不尽相同的(例如,因其中一个电子或几个电子被激发到高能级,或因分子内键长、键角的振动使粒子处于高能级)。在指定的宏观条件下,这些大量微观粒子在能态分布上有一定的规律。在指定宏观条件

下,一个宏观系统所表现的某一特性必定是其所包含的各不同能态粒子相应特性的统计平均结果。统计热力学研究,就是通过数学统计的方法,在量子化学研究的基础上得到不同条件下粒子在各能态上的分布,并由相应分布统计预测系统的热力学性质。从这个意义上说,统计热力学是架设在微观物理化学研究(量子化学)和宏观物理化学研究(化学热力学和化学动力学)之间的“桥梁”。由统计热力学,可以把量子化学研究结果和化学热力学和化学动力学紧密地联系起来。

对于该部分内容,本教材仅是试图让学生初步理解其研究思想。对系统内分子的运动形态、能量的非划一性和分布规律形成初步的认知,从而与在第六章学习的简单碰撞理论、活化络合物理论一起,对化学反应形成整体认识。要做到学以致用,实现统计热力学理论的应用,还需另行设课,给予较多的学时。

## § 0.2 物理化学课程的学习方法

物理化学是一门逻辑性很强的学科。学习者不仅应在物理化学的课堂学习中认真思考,还应在课后动笔对其重要的公式进行推导。只有这样,学习者才能从繁杂、众多的公式中解脱出来。事实上,那些公式不过是少数基本公式在不同条件下的表现形式而已。

物理化学更是一门应用性极强的学科。物理化学的学习,重在对实际问题的分析和解决。运用所学的知识,对习题独立思考和演算,即是对运用物理化学知识来解决实际问题的模拟。只有不断进行这样的实践检验,学习者才能真正获取和强化利用物理化学基础理论进行知识创新的能力。只有通过这样的实践检验,学习者才能对公式及其应用条件进行深入的理解,达到物理化学知识的融会贯通。必须这样学习的另一个原因是,物理化学知识体系环环相扣,学习者只有在对已学知识深入认知的基础上才能有效地在课堂上理解老师讲解的新知识,高效地学习物理化学。反之,学习者有可能在几节课后便陷入无法接受新知识的无奈境地。

## § 0.3 物理化学量的表述

一个物理化学量  $X$ ,可表述为  $X = \{X\} [X]$ 。其中  $X$  是物理化学量的符号;  $[X]$  是该物理化学量  $X$  的单位;  $\{X\}$  是该物理化学量  $X$  相应于单位  $[X]$  的数值。例如,常压  $p = 101\ 325\ \text{Pa}$ ,  $\{p\} = 101\ 325$ , 而  $[p]$  即  $\text{Pa}$ 。物理化学量的数值,也可采用物理化学量与其单位的比值  $X/[X] = \{X\}$  表示。如,  $T/\text{K} = 273.15$ 。在科学研究中,其定量结果常常采用这种形式进行表述(如图 0.1 和表 0.1 所示)。

如前所述,物理化学必须能对过程的自发方向和限度给出准确结果,对由化学反应获取的最大电能(或光能)进行准确预测等,这使得它在计算过程中对物理量的表述比任何一门学科都要严格。在通常情况下,计算时物理量的单位应同时代入,并注意物理量单位间的转化(如  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{J}$ )和相互间的约除。此外,运算结果也要注意在分析化学中已学过的关于精确度(如有效数字的选取)的规定。现以一个在高中曾学习过的问题为例进行说明:

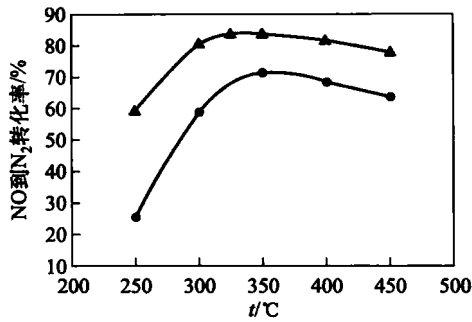


图 0.1 NO 到 N<sub>2</sub> 的转化率与温度的关系  
(● 在 HZSM-5 上 ▲ 在 3% Y/HZSM-5 上)

表 0.1 多种活性炭的物理性质

活性炭	BET 比表面积/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	比孔体积/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
1	985	0.61	2.5
2	759	0.37	1.9
3	1017	0.53	2.1

[例 0.1] 计算 2 mol 理想气体, 在压力为 101.325 kPa 下, 体积为 0.044 7 m<sup>3</sup> 时的热力学温度。  
正确的解题(1):

$$pV = nRT$$

$$T = \frac{pV}{nR} = \frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0.0447 \text{ m}^3}{2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 272 \text{ K}$$

为简化由于物理量单位所引起的运算繁杂, 也可以将已知物理量分别代入能够直接相乘、加减及约除单位的对应值。例如, 压力的单位虽有 Pa, kPa 和 MPa 等, 体积的单位有 m<sup>3</sup>, cm<sup>3</sup>, mm<sup>3</sup> 等, 功的单位有 J, kJ 等, 但 Pa, m<sup>3</sup> 和 J 三者是可以相互组合的单位。只要将各物理量对应单位的值代入公式, 则所求的物理量自然就是与其组合单位的值了(见正确的解题(2))。

正确的解题(2):

$$pV = nRT$$

$$T = \frac{pV}{nR} = \frac{101.305 \times 10^3 \times 0.0447}{2 \times 8.314} \text{ K} = 272 \text{ K}$$

必须说明的是, 下述解题过程是错误的:

因  $pV = nRT$

则  $101.325 \times 10^3 \times 0.0447 = 2 \times 8.314 \times T$  (其错误在于,  $T$  的单位不是 1, 是 K)

$$T = \frac{101.305 \times 10^3 \times 0.0447}{2 \times 8.314} \quad (\text{其错误同上})$$

# 第 1 章

## 化学热力学基础

在自然界中,水自发地由高处流向低处。人们利用该自发过程得到电能,并成功地由水的落差计算出流过单位水量可能得到的最多电能;反之,人们利用输入功使低处的水反自发地“流向”高处,并成功地由水泵的扬程计算出由低处向高处转移单位水量至少必需消耗的功(电功或其他功)。

在自然界中,人们已经清楚地认识了很多物理变化和化学变化过程的自发性,并成功地利用其中的自发过程获得功,也能通过输入功实现其中的反向自发过程。例如,在一定条件下,汽油在空气中燃烧是自发过程,人们由该自发过程获得了做功的动力;在一定条件下, $\text{H}_2$ 在空气中燃烧是自发过程,人们将该自发过程设计成燃料电池,成功地得到了电能;反之,在一定温度下,水分解为  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  这一过程反向自发,人们在生产中则在该温度下通过输入电能成功地把水电解为  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ 。在实验室中,人们也成功地实现了利用光能使水分解。

所谓自发过程,就是在一定条件下,不接受功(通常是光或电功)就可自动进行的过程。正确判断未知过程的自发方向性、正确判断在指定条件下未知过程自发性趋势的大小,从而给出相应未知过程在指定条件下可能进行的最大程度,是研究开发新能源(如高效化学电池)和工业生产过程优化设计的必要基础。这些内容构成了化学热力学的核心。

### § 1.1 热力学基本概念

#### 1. 系统和环境

系统(system),是热力学研究的对象,包括指定的物质和空间。

环境(surroundings),是指系统以外的物质和空间。为研究方便,环境通常划定在与系统密切相关的范围内。环境和系统之间存在的界面可以是某种物理界面,也可以是在一定意义上假想的界面。

根据系统与环境之间的关系,系统分为以下三类:

(1) 敞开系统(open system):系统与环境之间通过界面既有物质的传递,也有能量的传递。

(2) 封闭系统(closed system):系统与环境之间通过界面只有能量传递,而无物质传递。在封闭系统中,物质的质量是守恒的。

(3) 隔离系统(isolated system):系统与环境之间既无物质的传递也无能量传递。在隔离系统中物质的质量和能量都是守恒的。

## 2. 广度性质和强度性质

系统的热力学性质可分为广度性质(extensive properties)和强度性质(intensive properties)。

广度性质又称为容量性质,这是因为它与系统中所含的物质的量成正比,有加和性。例如,将系统1(含1 mol的物质A,体积为 $V_1$ ,温度为 $T$ ,压力为 $p$ )和系统2(含1 mol的物质A,体积为 $V_2$ ,温度为 $T$ ,压力为 $p$ )中间的插板抽开,使之组合成新系统。则新系统中所含的物质的量 $n$ 和体积 $V$ 都是原来两个系统相应量的加和( $n=2\text{ mol}$ , $V=V_1+V_2$ )。因此,物质的量 $n$ 和体积 $V$ 都是广度性质的函数。强度性质与系统中所含的物质的量无关,无加和性。例如, $T$ 和 $p$ (在上例中所得新系统的温度和压力仍为 $T$ 和 $p$ )。

一种广度性质的函数与另一种广度性质函数的比值则变为强度性质。例如,体积 $V$ 是广度性质的函数,而摩尔体积 $V_m = \frac{V}{n}$ 却变为了强度性质的函数;同理,质量 $m$ 是广度性质的函数,而体积质量 $\rho = \frac{m}{V}$ 则是强度性质的函数。当然,两种广度性质的函数的加和一定是广度性质的函数。

## 3. 热和功

热(heat)和功(work)是系统与环境之间传递的两种能量形式。

因系统与环境间的温度差而引起的能量传递形式,称为热,以符号 $Q$ 来表示。过程热 $Q$ 的正、负,是以系统得到热量还是失去热量来表述的。当系统(从环境吸热)得到热量时,规定 $Q$ 的值为正,即 $Q > 0$ ;反之,当系统失去热量(向环境放热)时,则规定 $Q < 0$ 。这样,一定有 $Q_{sy} = -Q_{su}$ (sy表示系统,su表示环境)。这是因为,系统得到了多少热量,环境就必然失去了多少热量。

由于系统与环境间存在的压力差或其他力引起的能量传递形式,称为功。功以符号 $W$ 表示。过程功 $W$ 的正、负规定与 $Q$ 的规定相同。当系统从环境得到功时,规定 $W > 0$ ;当系统对环境做功时,规定 $W < 0$ 。功可分为体积功(volume work)和非体积功(non-volume work)。体积功 $W_v$ 是由系统与环境间的压力差而引起的。系统膨胀是系统对环境做功, $W_v < 0$ ;系统被压缩是环境对系统做功, $W_v > 0$ 。非体积功用 $W'$ 表示,它包括体积功以外的所有功,如电功,摩擦功等。



#### 4. 相 (phase) 和相变 (phase transformation)

相,用来描述系统中物质存在的聚集形态。在同一相中,物质的物理性质及化学性质都是相同的,如 NaCl 水溶液。反之,只要物质的存在形式有任何一种物理性质或化学性质不同,它们便属于不同的相。如液相的水和固相的冰。水蒸气和苯蒸气处于同一气相,但液态苯和水则处于不同相。系统根据其中所含相的数目,可分为均相系统(homogeneous system)和多相系统(heterogeneous system)。物质的气态、液态和固态通常分别用符号 g、l 和 s 表示。例如,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  表示水蒸气。

相变,是指物质从一种聚集形态转变为另一种聚集形态,包括液体的汽化(vaporization),气体的液化(liquefaction),液体的凝固(freezing),固体的熔化(fusion),固体的升华(sublimation),气体的凝华,固体不同晶型间的转化(crystal form transition)等。

#### 5. 液体的正常沸点和标准沸点

当向一抽空的密闭容器中注入一种液态物质时,该物质能量较高的分子便不断脱出液面由液相进入气相。进入气相的该物质分子碰到液面时,也有可能受到液面分子的吸引而进入液相。在最初阶段,由于气相中该物质的分子浓度较少,单位时间内由气相进入液相的分子数也较少。但是,随着由液相进入气相的分子数量增多,气相中该物质的分子浓度越来越大,单位时间内由气相进入液相和由液相进入气相的分子数便越来越接近,最后二者达到相等。此时虽然两相之间的分子交换运动仍在继续进行,但只要温度不变,测量所得蒸气的压力便不再随时间而变化,即达到了两相之间的动态平衡。

在一定温度下,某液体达到气-液两相平衡时,气相的压力便称为该液体在该温度下的饱和蒸气压(saturated vapor pressure)。显然,当温度升高时,由于能量较高的分子数增多,使得达到气-液两相平衡时气相的分子浓度加大,饱和蒸气压变大。

对液体进行加热时,随温度的升高,液体的饱和蒸气压增大。当其饱和蒸气压达到外界压力时,液体就开始沸腾了。此时对应的温度称为液体的沸点。

这样,液体的沸点便与外界压力直接相关。液体在正常压力(101.325 kPa)下的沸点称为该液体的正常沸点。例如,水的正常沸点为 100 °C。液体在标准压力(100 kPa)下的沸点称为该液体的标准沸点。例如,水的标准沸点为 99.67 °C。

#### 6. 状态函数和过程函数

系统的状态(state)是指系统的所有宏观物理性质和化学性质一定时的形态。化学热力学采用系统的宏观性质来描述系统的状态。系统的宏观性质也称为系统的状态函数(state function)。状态函数有如下性质:

系统的状态一定,则其状态函数一定。当系统的状态发生变化时,其状态函数的改变量只取决于系统的始态和终态,而与系统变化的途径无关。即