

华中师范大学出版社

蒋亦芹 编

SI制

物理 化学

物理化学

PHYSICAL CHEMISTRY



亦芹 编

华中师范大学出版社

物 理 化 学

蒋亦芹 编

*

华中师范大学出版社出版
(武昌桂子山)

新华书店湖北发行所发行
华中师范大学印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 22.25 字数 585 千字
1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

ISBN 7-5622-0046-7/O·03

ISBN 7-5622-0164-1/O·22

印数1—2700 定价4.55元(平)
印数1—300 定价7.85元(精)

内 容 简 介

本书是以编者在华中师范大学化学系讲授物理化学时使用的讲义为基础, 根据1983年6月理科化学教材编审委员会制订的“物理化学教学大纲”的要求, 对其内容作了调整与补充, 再经反复试用修改完善而成。

本书有以下内容: 热力学基础、溶液、化学平衡、相平衡、统计热力学、表面化学、化学动力学、溶胶与大分子溶液。为了便于教学及提高读者分析问题和解决问题的能力, 书中编入了例题、思考题及习题等共600余题。

本书可作为高等院校化学专业的教材; 非化学专业的物理化学参考书; 师专、成人职业或业余高校化学专业的教材或教学参考书。

A Brief Introduction

This book was written on the basis of the author's lecture materials on physical chemistry given at the chemistry department of Huazhong Normal University.

Contents: Fundamentals of Thermodynamics, Solution, Chemical Equilibrium, Phase Equilibrium, Statistical Thermodynamics, Surface Chemistry, Chemical Kinetics, Electrochemistry, Colloid and Macromolecules. The material is clear and concise. SI units are used throughout the book. An excellent set of selected questions—worked examples, thought-provoking questions and numerical calculations are included.

It was written for chemistry majors as a textbook and can be used by non-majors as a reference book.

编 者 的 话

本书是以编者的物理化学教材为基础,经多次使用、反复修改充实而成的。为了适应教学改革及科学发展的要求,对现行通用教材的以下部分作了较大的修改与变动。

(一)取消“气体”一章,将实际气体的状态方程及平衡性质放到热力学各有关章节;气体分子的速率分布、能量分布及分子间碰撞等内容放到统计热力学一章。这样做既避免了与前期课程的不必要的重复,且可使学生直接了解并掌握热力学及统计热力学对气体体系的处理方法和结论。

(二)化学动力学是物理化学的一个重要的、发展极为迅速的领域。编者将化学动力学分为唯象动力学、化学反应速率理论、催化动力学及光化学四大部分,去掉不属于基础物理化学内容的多相催化理论,目的是在确保基础的前提下适当地加深并更新教材内容。

为了启迪学生的思维,帮助他们建立确切的物理化学概念,提高其运用知识的能力,编者配合基本内容安排了适当的典型例题、多样化具启发性的思考题和各类习题。

全书采用SI单位制,实行国家计量局颁发的GB3102.8“关于分子物理学与物理化学的量与单位”的规定。

书中有“*”的章节,可根据课时及学生的实际情况选择使用。

在本书的编写过程中,承武汉大学屈松生教授精心审阅,北京师范大学李大珍、徐伟英、戚慧心,北京师范学院虞慰曾,湖北师范学院贾世忠等同志提出许多宝贵意见,在此深表谢意。本教研室万洪文、万学适、罗明仪、唐开清、詹正坤、陈平初等同志分别先后在本科及函授教学中使用原教材,并根据教学情况及

学生反映提出了修改意见。确切地说，本书是华中师范大学物理化学教研室教学经验的总结，是集体智慧的结晶。但由于编者的水平有限，错误和不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

蒋亦芹

1987年 于桂子山

目 录

第一章 热力学第一定律	1
§1-1 热力学基本概念	3
§1-2 热和功	14
§1-3 热力学第一定律	19
§1-4 焓	25
§1-5 热容	27
§1-6 焦耳-汤姆逊效应	32
§1-7 化学反应的热效应	37
§1-8 热化学基本定律及反应热效应的计算	40
§1-9 反应热效应与温度的关系	53
§1-10 可逆过程与最大功	58
第二章 热力学第二定律	74
§2-1 热力学第二定律的表述	76
§2-2 卡诺原理	80
§2-3 过程的热温商与熵函数	82
§2-4 过程方向与限度的判据	87
§2-5 熵变的计算与熵判据的应用	90
§2-6 熵的统计意义	97
§2-7 热力学第三定律和规定熵	102
§2-8 自由能	109
§2-9 ΔG 的计算及应用	115
§2-10 热力学函数间的基本关系式	119
§2-11 多组分体系中物质的偏摩尔量与化学势	129
§2-12 气体体系中物质的化学势	138
第三章 溶液	153
§3-1 两个经验定律	155

§3-2	理想溶液	159
§3-3	理想稀溶液	162
§3-4	实际溶液	167
§3-5	标准态	180
§3-6	稀溶液的依数性	182
§3-7	双液体系的液相与气相组成	188
第四章	化学平衡	205
§4-1	化学反应的方向和限度	206
§4-2	标准平衡常数及其他平衡常数	211
§4-3	化学反应的标准吉氏自由能 ΔG°	221
§4-4	各种因素对平衡的影响	225
§4-5	耦合反应	232
第五章	相平衡	237
§5-1	单组分体系	238
§5-2	相律	244
§5-3	二元凝聚体系	249
§5-4	三元凝聚体系	265
第六章	统计热力学	276
§6-1	体系的微观状态	277
§6-2	统计方法的基本概念和统计力学的基本假设	287
§6-3	波尔兹曼分布定律	290
§6-4	热力学量与粒子配分函数 q	301
§6-5	粒子配分函数的计算	308
§6-6	热力学定律的统计解释	319
§6-7	热容	323
§6-8	理想气体化学反应的平衡常数	328
§6-9	波尔兹曼分布律在平动上的应用	333
第七章	表面化学	345
§7-1	表面吉布斯自由能	346
§7-2	弯曲表面现象	350
§7-3	固体表面上的吸附作用	355

§7-4 气-固吸附等温线及方程式	357
§7-5 固体自溶液中的吸附	363
§7-6 溶液的表面吸附 表面活性物质	367
§7-7 几种重要的界面现象及表面活性剂的作用	376
第八章 化学动力学	385
(一) 唯象化学动力学	386
§8-1 化学反应的速率方程 反应级数	386
§8-2 基元反应 反应分子数	390
§8-3 具有简单级数的反应	393
§8-4 反应级数的测定	399
§8-5 对峙反应、平行反应及连续反应	408
§8-6 温度对反应速率的影响 活化能	420
§8-7 链反应	429
§8-8 快速反应的测定技术	438
§8-9 反应机理的推测	441
(二) 反应速率理论	451
§8-10 反应速率的碰撞理论	451
§8-11 过渡态理论	459
§8-12 林德曼单分子反应理论	470
§8-13 溶液中的反应	473
§8-14 微观动力学研究简介	478
(三) 催化反应动力学	482
§8-15 催化作用的基本特征	482
§8-16 均相催化反应	485
§8-17 酶催化反应	488
§8-18 多相催化反应	491
(四) 光化学	497
§8-19 光化学反应的特点	497
§8-20 光化学基本定律及有关的概念	498
§8-21 光化学的初级过程	503
§8-22 光化学的次级过程	509

§8-23 激光化学	513
第九章 电化学	527
(一) 引 言	528
§9-1 基本概念及有关名词	529
§9-2 法拉第电解定律	531
(二) 电解质溶液	533
§9-3 离子的电迁	533
§9-4 溶液的电导	540
§9-5 强电解质溶液理论	554
§9-6 电解质溶液的活度及活度系数	559
(三) 原电池热力学	569
§9-7 原电池的电动势	569
§9-8 可逆电池的热力学	577
§9-9 浓差电池和液体接界电势	583
§9-10 电极电势	585
§9-11 电极电势及电动势测定的应用	596
(四) 电化学动力学	607
§9-12 电极的极化与超电势	607
§9-13 浓差极化	610
§9-14 电化学极化	913
§9-15 电解时电极上的反应	619
§9-16 金属的腐蚀与防腐	623
§9-17 化学电源	629
第十章 溶胶及大分子化合物溶液	637
(一) 溶 胶	637
§10-1 溶胶的制备与纯化	638
§10-2 溶胶的性质及胶团的结构	640
§10-3 溶胶的稳定性及聚沉	650
(二) 大分子化合物溶液	655
§10-4 大分子化合物溶液与溶胶	655
§10-5 大分子化合物溶液的渗透压与唐南平衡	656

§10-6 大分子化合物溶液的粘度	662
§10-7 盐析与胶凝作用	664
§10-8 大分子化合物溶液的其他性质	666
附 录	670
I. 待定乘子法求条件极值	670
II. 斯特林近似公式	672
III. 常用的数学公式	673
IV. 国际单位制 (SI 单位)	676
V. 一些基本的物理常数	678
VI. 一些物质的热力学函数值	679
主要参考书目	701

第一章 热力学第一定律

内 容 提 要

本章首先介绍热力学的基本概念，讲述热力学第一定律，并阐明“内能是体系的状态函数”这一结论。提出热力学第一定律的数学表达式，并定义状态函数——焓。接着用热力学方法对物质的热容及气体节流膨胀过程进行研究，用热力学理论总结概括无机化学中已提到的热化学定律及热效应的计算方法，并介绍各种物理-化学过程中能量衡算问题。最后介绍一个重要概念——可逆过程。

热力学在发展初期仅仅是研究热与其它形式能量间相互转化的规律。热力学的基础是热力学第一定律和热力学第二定律。

这两个定律都是人类经验的总结，具有牢固的实践基础。热力学第一定律表明热与其它形式的能量相互转化的守恒关系，即是能量守恒和转化定律。热力学第二定律主要研究热与其它形式能量间相互转化时的方向性问题。

热力学在化学过程及物理-化学过程（例如电化学过程）上的应用，就形成了化学热力学。化学热力学主要解决两大问题：

(1) 化学过程中能量转化的衡算。例如某一种燃料燃烧时，能释放多少能量，燃烧时的最高温度是多少？要保证化工生产顺利地进行，必须计算出每生产一定数量的产物时，应该移去多少反应热，或者补充多少能量，才能控制反应器的温度。所有这些，都涉及到能量衡算。

(2) 判断化学反应进行的方向和限度。例如，为了试制某一产品，需要判断根据所建议的某条合成路线，能否制得所需的产品，这就是反应的方向。如果能行，其最大产量是多少，应该在什么条件(温度、压力、浓度等)下才能提高产量。又例如，试制一个新的化学电源，它的电动势是多少，能提供的电能最多是多少，类似的问题都属于反应的方向与限度问题。

虽然热力学可以用来解决许多问题，但它本身还存在着一定的局限性：

(1) 由于热力学研究的是宏观体系的平衡性质间的关系，所以热力学只能表明大量微粒组成的体系所表现出来的整体行为，而不能说明宏观体系中个别粒子的单独行为。也就是说热力学无法解答物质的结构、反应的机理等涉及到微观质点的问题。

(2) 热力学只能指出化学反应向某方向进行的可能性。如果热力学分析指出某反应在指定条件下能够发生，则该反应有可能成为现实，但是不能指出完成该反应所需时间以及反应历程。因此热力学只能计算出反应达到平衡时的最大产量，而不能告诉我们在某有限时间内的实际产量。

尽管热力学有这样的局限性，但它仍然是一种有用的理论工具。由于热力学的二条定律是人类实践经验的总结，因此根据热力学所得出的结论具有高度的可靠性，从而能指导生产实践。

例如氨的合成，目前是在高温高压下进行的，但是热力学的计算指出，在常温下的平衡产率较高。因此各国科学家都在努力寻找常温下合成氨的有效催化剂，以便使热力学的可能性变为现实，从而达到提高生产、降低成本和减少能源消耗的目的。

又如，金刚石与石墨是碳的二种同素异形体，尽管前人曾进行过许多次试验，企图由石墨制造金刚石，但都未获得成功。通过热力学计算知道了常温常压下石墨是稳定态，而且随着温度的升高，它稳定存在的压力范围也增大了。例如在温度达到 1800K 左右时，只有将压力加大到 6 万大气压以上才有可能使石墨转化

成金刚石。现在人们正是按照热力学所指出的条件来生产人造金刚石的。

§ 1-1 热力学基本概念

一、体系与环境

体系就是我们所研究的客观对象。体系以外且与之相互关联的其他物质和空间称为环境。在体系与环境间可以存在着真实的界面，但也可以是虚构的界面。例如，研究水的汽化时，水及水蒸气就是我们研究的体系。装水的容器，加热的热源以及容器内外的空气（虽然它与水蒸气间并不存在界面）等等，就是环境。

根据体系与环境间的关系，可以将体系分为三种：

(1) 敞开体系：与环境间既可有物质的交换，又可有能量交换的体系。

(2) 封闭体系：与环境间只有能量的交换，而没有物质交换的体系。

(3) 孤立体系：与环境间既没有物质交换，也没有能量交换的体系。

二、体系的性质和状态

在热力学中，我们经常从宏观的角度通过一些可以直接测量的物理量来对体系进行研究。例如，可以直接测量一瓶混合气体的温度 T 、压力 p 、体积 V 及组成（各物质的量分数 x_i ）等等。 p 、 V 、 T 、 x_i 等都是体系的宏观性质。而体系的状态则完全由其各种宏观性质的数值确定。经典热力学研究的是处于热力学平衡态的体系。

1. 热力学平衡态

只有同时满足以下平衡条件的体系才是热力学平衡体系。

(1) 机械平衡：体系内部各处的压力相等，并且与环境的压力相等。如果体系与环境被刚性壁隔开，则可不考虑环境的压

力；

(2) 热平衡：体系内部各处的温度相等；

(3) 相平衡和化学平衡，也可统称为物质平衡：无物质在相间净转移，且各相的组成不随时间变化。

上述三个平衡条件中任何一个得不到满足时，则体系处于非平衡态。没有达到机械平衡的体系，各部分的压力不同，因而不能用统一的某一压力来描述体系的状态；没有达到热平衡的体系也不能用统一的某一温度来描述体系的状态。只有对于热力学平衡体系才可以用不含时间的、对整个体系统一的宏观性质 p 、 T 来描述体系的状态。今后在热力学中我们提到体系的状态时，都是指的热力学平衡态。

2. 广度性质与强度性质

体系的宏观性质可以分为两类。将处于热力学平衡态的体系均分为两个小体系，凡数值减半了的宏观性质就是广度性质；数值不变的就是强度性质。

(1) 广度性质：又称容量性质，处于一定条件下的体系的广度性质的数值与体系中物质的数量成正比，例如质量、体积、内能等都是体系的广度性质。体系的质量等于组成该体系的各个部分的质量之和，体系的体积等于组成它的各个部分的体积之和，所以凡是体系的广度性质都具有加和性。

(2) 强度性质：体系的有些性质，例如温度、压力、密度等则不具有加和性。将一定条件下的体系中各物质的量增加或减少，体系的这些性质并不发生改变。它们的数值的大小并不反映该条件下体系内物质的量的多少。

广度性质除以质量或物质的量就得到比性质或摩尔性质，它们都是强度性质。例如比容 v 就是体积 V 与质量 m 之比；摩尔体积 V_m 就是体积 V 与物质的量 n 之比。一定状态下的体系的 v 与 V_m 的值均不随体系中物质的量的变化而变化。

3. 状态和状态函数。

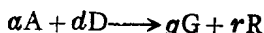
体系处于热力学平衡态时，它的各种宏观性质都具有确定的值，而其强度性质与体系中物质的量无关，是一定状态下体系本身所具有的特性。因此，通常用易于直接测量的强度性质的取值来描述体系的状态，称这些强度性质为热力学状态的基本参变量。如温度 T 、压力 p 、摩尔体积 V_m 、物质的量分数 x_i 等，都是早已为人们所熟知的状态参变量。

下面介绍一个描述化学反应体系的状态参变量——化学反应进度 ξ 。化学反应的计量方程式一般可表示为

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (1-1)$$

式中 B 表示包含在反应中的分子或原子的符号； ν_B 是物质 B 的化学计量数，并规定反应物的化学计量数为负，产物的计量数为正。它们都是无量纲的。

例如一化学反应：



各物质的反应计量数为 $\nu_A = -a$ 、 $\nu_D = -d$ 、 $\nu_G = g$ 、 $\nu_R = r$ 。

如反应前体系中各物质的量分别为 n_A 、 n_D 、 n_G 及 n_R ，反应后各物质的量分别为 n'_A 、 n'_D 、 n'_G 、 n'_R ，当 $a \rightleftharpoons d \rightleftharpoons g \rightleftharpoons r$ 时，则

$$n'_A - n_A \rightleftharpoons n'_D - n_D \rightleftharpoons n'_G - n_G \rightleftharpoons n'_R - n_R$$

但各物质的量的改变值 $n_R - n_B$ 与各自计量数 ν_B 的比值都不随物质的不同而异，即

$$\frac{n'_A - n_A}{\nu_A} = \frac{n'_D - n_D}{\nu_D} = \frac{n'_G - n_G}{\nu_G} = \frac{n'_R - n_R}{\nu_R}$$

所以，用这一比值可以对体系中反应进行的情况作定量的描述。我们可定义反应进度 (ξ) 的改变值为

$$\Delta \xi = \xi_2 - \xi_1 = \frac{n_B(\xi_2) - n_B(\xi_1)}{\nu_B} \quad (1-2)$$

如已知反应前体系的反应进度为 ξ_1 时的 $n_B(\xi_1)$ 及反应进度的改变值 $\Delta \xi$ ，即可求得反应进度为 $\xi_2 = \xi_1 + \Delta \xi$ 时的 $n_B(\xi_2)$ 为

$$n_B(\xi_2) = n_B(\xi_1) + \nu_B(\Delta \xi)$$