

物理化学

上册

〔美〕IRA N. LEVINE 著

褚德萤 李芝芬 张玉芬 译

韩德刚 校

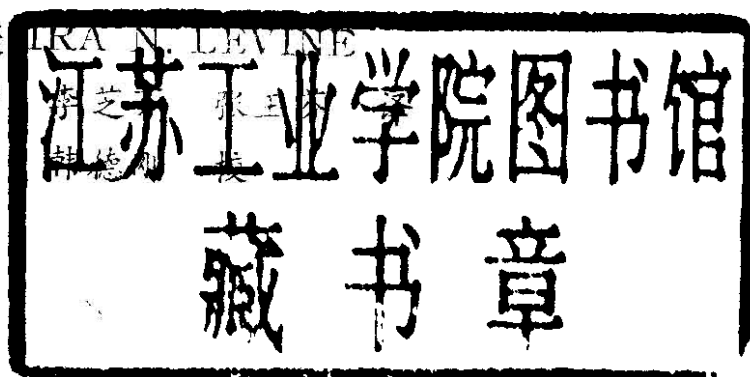
上

北京大学教学参考书

物理化学

上册

〔美〕
褚德莹



北京大学出版社

内 容 提 要

本书是美国大学的物理化学教科书之一。全书编排的体系比较接近我国现行物理化学教学大纲。书中概念叙述清晰，公式推导严谨。对于有关数学作适当复习；对教学难点、易错的概念和计算着重进行分析。故此书便于自发性。

本书在叙述理论的同时，还介绍了物理化学在生物学、宇宙学、地质学用及新的观点；并且对物理化学发展史和有较大贡献的科学家作了较客观的物理化学中尚待深入研究的问题及其各分支的专门知识列出了参考文献及书

本书可作为高等院校物理化学课程的参考书或教材。

全书共二十四章，译本分上、下两册。上册主要包括化学热力学、胶体学，下册包括动力学、统计热力学、量子化学和结构化学等。

IRA N. LEVINE
PHYSICAL CHEMISTRY

Second Edition

McGraw-Hill, Inc. 1983

北京大学教学参考书

物 理 化 学

上 册

〔美〕IRA N. LEVINE

褚德莹 李芝芬 张玉芬 译

韩德刚 校

责任编辑：孙德中

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京市海淀印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

850×1168毫米32开本20.25印张450千字

1987年6月第一版 1987年6月第一次印刷

印数：0000—11,000

统一书号：13209·141定价：4.10元

译 序

近来国外出版的物理化学教科书很多。这本由I. N. Levine所著的物理化学有它的特色。

这本书章节分明，布局合理，尤其是其内容及深度与我国当前使用的物理化学教学大纲相当符合，因此该书做为综合大学物理化学的教材或参考书颇为合适。

本书作者有较丰富的教学经验，深知许多大学生学习物理化学经常发生的困难之处，因此书中为说明和解释这些难点做了很大的努力，尤其是第二版。这一点是本书的主要特色。

本书内容比较丰富，叙述详尽且有一定深度，物理概念也力求严谨和明确。在第二版中，又补充叙述了物理化学某些理论和技术上的近代发展并加强了与生物学有关的一些新的内容。书中还列举了许多与内容有关的主要参考文献（直到八十年代），这对开阔学生知识眼界，避免学习内容偏窄，以及对那些想深入钻研其中某些问题的学生是有好处的。除此以外，本书还对物理化学发展的历史的某些部分做了饶有兴趣的介绍，当也会引起读者的兴趣。

此书的译成和出版将能对国内物理化学教学有所裨益。

本书一至十二章由褚德萤翻译，十三至十七章及二十二、二十三章由李芝芬翻译，第十八至二十一章以及二十四章由张玉芬译出。

韩德刚

一九八五年五月于北京大学

序 言

本书是大学基础物理化学课程的教科书。

作者写作此书时以清晰、准确并具有一定深度为宗旨。通过对物理概念作精心的定义和解释；为大多数公式的推导提供详尽的细节；并使各种推导和证明呈现明确的目的性，避免任意性；还复习了有关数学和物理学的一些课题；试图使书中的论述容易为读者所接受。同时作者摈除那种并不能使学生理解物理化学真髓的肤浅说法，而是按照大学程度极尽所能的向读者呈献准确、基本、具有现代水平的论述。

第二版修订的主要目的是使学生更容易学习本书的内容。故于各章及某些难懂的小节后面加了提要。通篇更着重于概念的讨论。课文中显著增加了例题的数量。对较长的章节增设了黑体字标题加以分述。每逢第一次定义那些重要的术语时都采用黑体或楷体印刷。对第一版中某些不必要的抽象描述作了修改（如第一章中关于温度的讨论），以排除抽象性。采用小号字印刷那些有关新进展的材料及较次要的内容。增加了更多的习题，其中包括简单的练习题，关于概念的定性问答题及可编程序计算器的练习。每一章的习题都按节进行了分类。与第一版相比，扩展了对热力学概念的分子解释，从而使热力学论述的物理意义更加明确，例如2.12节中关于内能的分子解释，以及4.5节中对内压的讨论。在发现学生有困难的地方，作者着重加以阐明。对第一版中学生们感到最困难的第九、第十两章已做了彻底修改。经过重写的各章减少了方程数目而把重点放在概念上。书中还指出了学生常犯的错误及经常产生的错误概念。

第二版的新课题包括：光电子光谱、共振 Raman 光谱、离子回旋共振、旋光色散、圆二色性、动力学同位素效应、液体性质的 Monte Carlo 计算、过量函数、同分异构体相对能量的从头计算、经验力场计算、电子和场离子显微术、NMR 双共振以及光声光谱。

本书的论述虽具有相当深度，但把所用的数学限制在合理的水平上，避免使用学生不熟悉的高等数学。实践证明，数学是许多学生掌握物理化学的障碍，因此，本书复习了对物理化学相当重要的微积分学概念。

本书的编排旨在使学生能统观物理化学的主要结构和逻辑，不让他们为一大堆杂乱无章的公式和概念而感到困扰。与此一致，我们把热力学各章都放在一起；量子化学也如此；把统计力学安排在热力学和量子化学的后面。

为了防止使人产生热力学主要是处理理想气体的印象，本书包含了大量非理想体系的热力学处理，从而使学生能认识到热力学对实际化学体系是有用的。

在物理化学的许多应用中，近似处理是必要的。作者在阐述理论和推导方程时，对假设和近似处理都作了清楚的说明，因而使学生能体会到这些结果在哪里适用，在哪里不适用。重要热力学方程的应用条件都明确地标在方程后面。

我们在重要方程的序号上都加了星号，以帮助学生了解哪些是重点方程。

讲授量子化学时，掌握在介于着重数学处理和纯定性介绍之间的适中水平；过多的数学处理会使多数大学生对物理概念感到模糊不清，纯定性的介绍则不能使学生在原有基础上提高。本书论述了研究分子性质的现代从头计算和半经验计算；因此，学生们能正确评价这些计算对非理论化学家的实际价值。

近年来，物理化学课程的内容已大为扩充。在一年的课程中，要详细讲授所要求的全部内容，时间是不够的。由于本书做了详尽

的推导, 教员就无需在课堂上再讲授这些内容。课堂可用于讨论概念和回答问题, 从而就能涉及更多的内容。

每章都有各种类型的习题, 并给出了许多数字计算题的答案。一般能用于解习题的课堂时间是有限的, 因此, 已准备了一本解题指南, 学生可取得教员同意后购买。

本书包含了许多生物学方面的应用。在人们谈论着“唯一剩下值得研究的科学命题是: 我们是机器吗?”的时代, 介绍这方面的内容是无需争辩的。

关于高聚物的内容已被综合到渗透压、传输性质及固体等章节中了。核化学放在第十七章动力学的末尾讨论。

本书兼用SI和非SI单位, 这样能使學生既熟悉正式推荐的SI单位, 又熟悉广泛使用的非SI单位。作者总是很仔细地按照物理量采用适当的单位。本书大部分采用国际理论和应用化学协会(IUPAC)所推荐的符号。

Gene B. Carpenter, Howard D. Mettee, Roland R. Roskos, Theodore Sakano 和 Peter E. Yankwich 等教授阅读了第一版的各部分手稿; 第二版的审阅者是 Alexander R. Amell, Paul E. Cade, Jefferson C. Davis, Jr., George D. Halsey, Denis Kohl, John P. Lowe, Peter Politzer, John L. Ragle, Richard E. Wilde, John R. Wilson 和 Peter E. Yankwich 等教授; Fritz Steinhardt 和 Vicki Steinhardt 两位教授提供了数学方面的有益意见; Thomas L. Allen, Fitzgerald Bramwell, Norman C. Craig, John N. Cooper, Darryl Howery, Madan S. Pathania 和 J. L. Schreiber, 等教授以及我的学生们向我提供了许多宝贵意见和建议。十分感谢他们对我的巨大帮助。

欢迎读者提出各种改进意见。

Ira N. Levine

5/11/2015/20

目 录

第一章 热力学	1
1.1 物理化学	1
1.2 热力学	2
1.3 温度	8
1.4 摩尔	11
1.5 理想气体	13
1.6 微分学	23
1.7 状态方程	31
1.8 积分学	36
1.9 关于学习方法的建议	41
1.10 提要	43
习题	44
第二章 热力学第一定律	51
2.1 经典力学	51
2.2 P - V 功	58
2.3 线积分	61
2.4 热	64
2.5 热力学第一定律	66
2.6 状态函数和线积分	72
2.7 焓	76
2.8 热容	77
2.9 焦耳实验和焦耳-汤姆逊实验	80
2.10 完全气体及第一定律	85
2.11 第一定律参量的计算	91
2.12 内能的分子本质	96

2.12	对数	103
2.14	习题的解法	105
2.15	提要	107
	习题	108
第三章	热力学第二定律	115
3.1	热力学第二定律	115
3.2	热机	117
3.3	熵	126
3.4	熵变的计算	130
3.5	熵, 可逆性及不可逆性	137
3.6	热力学温标	142
3.7	熵是什么?	144
3.8	熵, 时间及宇宙学	152
3.9	提要	156
	习题	156
第四章	物质平衡	163
4.1	物质平衡	163
4.2	非平衡体系的热力学性质	164
4.3	熵和平衡	166
4.4	Gibbs和Helmholtz函数	169
4.5	恒定组成的体系的热力学关系式	173
4.6	状态函数改变量的计算	187
4.7	化学势	190
4.8	相平衡	197
4.9	反应平衡	199
4.10	熵与生命	202
4.11	提要	204
	习题	205
第五章	热力学状态函数的规定值	210
5.1	标准状态	210

5.2 规定熵	211
5.3 反应熵	216
5.4 反应热与温度的关系	222
5.5 规定熵和第三定律	226
5.6 规定 Gibbs 能	233
5.7 热力学性质的估算	237
5.8 绝对零度不可达到	242
5.9 提要	243
习题	244
第六章 理想气体混合物中的反应平衡	250
6.1 理想气体混合物中的化学势	250
6.2 理想气体反应平衡	252
6.3 平衡常数与温度的关系	261
6.4 理想气体平衡计算	265
6.5 理想气体反应平衡移动	270
6.6 提要	273
习题	274
第七章 一组分相平衡	281
7.1 相律	281
7.2 一组分相平衡	286
7.3 Clapeyron 方程	292
7.4 固-固相转变	298
7.5 高级相转变	300
7.6 提要	302
习题	302
第八章 实际气体	308
8.1 压缩因子	308
8.2 实际气体的状态方程	309
8.3 凝聚作用	313
8.4 临界数据和状态方程	316

8.5	对比状态定律	319
8.6	实际气体和理想气体热力学性质之间的差别	322
8.7	Taylor 级数	323
8.8	提要	326
	习题	326
第九章	溶液	332
9.1	溶液	332
9.2	偏摩尔量	334
9.3	Gibbs-Duhem 方程	343
9.4	偏摩尔量的测定	344
9.5	理想溶液	350
9.6	理想溶液的热力学性质	354
9.7	理想化稀溶液	359
9.8	理想化稀溶液的热力学性质	362
9.9	提要	372
	习题	373
第十章	非理想混合物	380
10.1	活度和活度系数	380
10.2	活度和活度系数的测定	385
10.3	以质量摩尔浓度和体积摩尔浓度为标度的活度系数	392
10.4	电解质溶液	396
10.5	电解质活度系数的测定	404
10.6	电解质溶液的 Debye-Hückel 理论	406
10.7	离子缔合	413
10.8	溶液组分的规定热力学性质	416
10.9	非理想气体混合物	423
10.10	提要	428
	习题	429
第十一章	非理想体系中的反应平衡	436
11.1	活度平衡常数	436

11.2	非电解质溶液中的反应平衡	437
11.3	电解质溶液中的反应平衡	439
11.4	涉及纯固体或纯液体的反应平衡	446
11.5	非理想气体混合物中的反应平衡	450
11.6	平衡常数和温度及压力的关系	451
11.7	标准状态小结	453
11.8	偶合反应	453
11.9	反应的Gibbs能改变量	455
11.10	提要	457
	习题	458
第十二章	多组分相平衡	464
12.1	依数性	464
12.2	蒸气压降低	464
12.3	凝固点下降和沸点升高	495
12.4	渗透压	472
12.5	两组分相图	480
12.6	两组分液-气平衡	481
12.7	两组分液-液平衡	491
12.8	两组分固-液平衡	493
12.9	相图的结构	505
12.10	溶解度	506
12.11	三组分体系	510
12.12	提要	513
	习题	514
第十三章	表面化学	522
13.1	界面区	522
13.2	弯曲界面	527
13.3	表面热力学	532
13.4	液体上的表面膜	541
13.5	气体在固体上的吸附	543

13.6	胶体	549
13.7	生物膜	553
13.8	提要	554
	习题	555
第十四章 电化学体系		562
14.1	静电学	562
14.2	电化学体系	566
14.3	电化学体系的热力学	569
14.4	自发 (Galvanic) 电池	574
14.5	可逆电极类型	582
14.6	自发电池的热力学	586
14.7	标准电极电势	594
14.8	自发电池的分类	599
14.9	液体接界电势	599
14.10	电动势测量的应用	602
14.11	电池	607
14.12	离子选择膜电极	609
14.13	膜平衡	612
14.14	电双层	614
14.15	偶极矩和极化	615
14.16	生物电化学	622
14.17	电化学	625
14.18	提要	626
	习题	627

第一章 热力学

1.1 物理化学

物理化学是研究支配化学体系性质和行为的基本物理原理。

可从微观或宏观的观点对化学体系进行研究。微观观点直接应用分子的概念。**宏观**观点研究物质的宏观性质，而不直接涉及分子概念。本书的前半部主要应用宏观观点，后半部主要应用微观观点。

我们可将物理化学划分为四个主要领域：热力学、量子化学、统计力学和动力学（图1.1）。**热力学**是一门宏观科学，它研究一个体系的各种平衡性质之间的关系。我们将在1至14章中论述热力学。

分子及构成分子的电子和原子核，不遵守经典力学（牛顿力学）；它们的运动服从量子力学（第18章）的规律。将量子力学应用于原子结构、分子键及光谱学即形成**量子化学**（第19至21章）。

热力学所涉及的宏观知识是在分子（微观）级上发生变化的结果。分子级和宏观级之间由称为**统计力学**的学科分支将它们彼此联系起来。统计力学使我们理解热力学定律为什么能成立，并使我们能依据分子性质计算宏观热力学性质。我们将于第15、16、22、23和24章研究统计力学。

动力学是研究速率过程的学科，诸如化学反应、扩散及化学电池中电荷的流动。速率过程的理论不如热力学、量子化学和统计力学等理论那样成熟。动力学应用热力学、量子化学和统计力学的有关部分。第16、17和23章将讨论动力学。

物理化学原理为所有的化学分支提供了骨架。

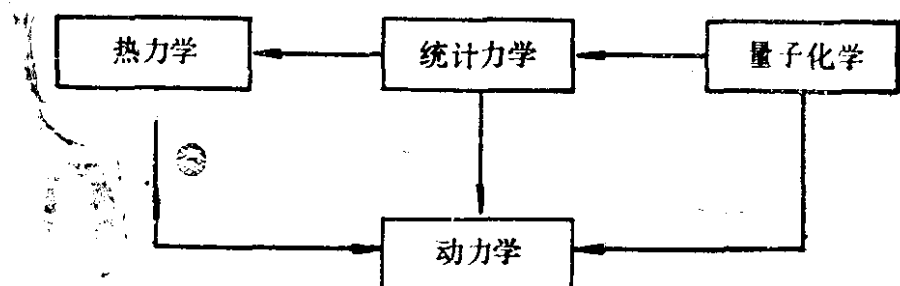


图 1.1 物理化学的四个分支。统计力学是由量子化学的微观方法到热力学宏观方法的桥梁；动力学应用其它三个分支的有关部分。

有机化学家们应用动力学探索反应机理；应用量子化学的计算研究反应中间体的结构和稳定性；应用由量子化学异出的对称性规律预测许多反应的历程；并借助核磁共振（NMR）和红外光谱确定新合成化合物的结构。无机化学家们应用量子化学和光谱学研究无机化合物中的键。分析化学家们应用光谱学分析未知组成的样品。生物化学家们应用动力学研究酶催化反应的速率；应用热力学研究生物能的转换作用，渗透作用，以及膜平衡，并确定生物分子的分子量；应用光谱学研究分子水平上的各种过程（例如，用NMR研究蛋白质中分子内部的运动）；应用x-射线衍射确定蛋白质和核酸的结构。化学工程师们应用热力学预测反应混合物的平衡组成；应用动力学计算生成产物的速度，并应用热力学相平衡原理设计各种分离规程，诸如分馏。地质学家们利用热力学相图推测地球的演变过程。高分子化学家们应用热力学、动力学和统计力学研究聚合反应的动力学，高聚物的分子量，高聚物溶液的流动以及高聚物分子构象的分布。

1.2 热力学

热力学 我们从热力学开始对物理化学进行研究。热力学

(**Thermodynamics**, 来自于希腊字“热”和“力”)是研究热、功、能以及它们所引起的体系状态的改变;就广义来说,热力学研究体系的宏观性质之间的关系(在热力学中,一个关键的性质是温度,因此有时把热力学定义为研究温度与物质的宏观性质和行为之间的关系)。

我们将要研究处理平衡体系的**平衡热力学**(**不可逆热力学**处理非平衡体系和速率过程)。平衡热力学是一门宏观学科,和分子结构的任何理论都无关。严格说,在热力学的词汇中是没有“分子”这个词的。然而我们并不采取这种纯粹派的态度,却经常借助分子概念来帮助理解热力学。热力学不能用于分子大小数量级的体系;能够进行热力学处理的体系必须由大量分子组成。当我们应用“热力学”这一术语时,我们的意思总是指平衡热力学。

热力学体系 热力学所研究的那部分领域叫做**体系**;能和体系相互作用的其它部分叫做**环境**。一个热力学体系必定是宏观量级的。

例如,我们将水的蒸气压作为温度的函数进行研究时,可将一个盛水的密闭容器(同时抽真空)置于恒温槽内,并将一只压力计联接在容器上测量压力(图1.2)。这里,体系是由容器内的液体水和水蒸气组成的,而环境是恒温槽和压力计内的汞。

开放体系是指在体系和环境之间能发生物质传递的体系。**封闭**

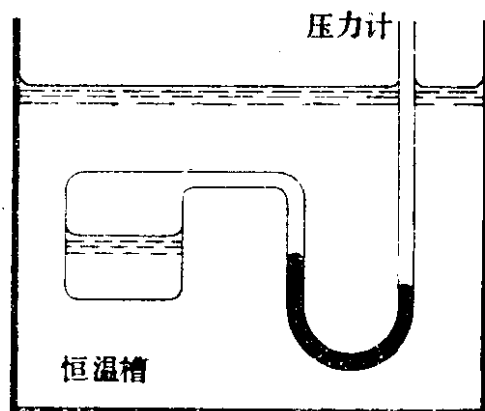


图 1.2 热力学体系及其环境

体系是那些在体系与环境之间不能发生物质传递的体系。隔离体系是和环境之间不能以任何方式发生作用的体系。显然，一个隔离体系就是一个封闭体系，但并非每个封闭体系都是隔离的。例如，在图1.2中，密闭容器中液体水与水蒸气组成的体系是封闭的（因为没有物质能进去或离开），但它却不是隔离的（因为它能被环境恒温槽加热或冷却）。对于一个隔离体系来说，无论物质还是能量都不能在体系和环境之间传递。而对于封闭体系，在体系与环境之间能够传递能量，然而却不能传递物质。对开放体系来说，物质和能量两者都能在体系和环境之间传递。

一个热力学体系或为开放的或为封闭的；或者是隔离的或为非隔离的。注意所研究体系的类型是至关重要的，因为对一种体系适用的热力学表述可能对其它类型的体系并不成立。我们最常见的是处理封闭体系。

壁 我们可用各种类型的壁将一个体系和环境隔开。（在图1.2中，体系和恒温槽被容器壁隔开。）一个壁可以是刚性的，也可以是非刚性的（即可活动的）。一个壁可能是渗透性的，或非渗透性的。这里非渗透性的意思是指不允许物质穿透它。最后，一个壁可以是绝热的或是透热的。简言之，一个绝热壁就是它完全不导热，相反，透热壁能导热。然而我们还没有给热下定义，为了使热力学的展开合乎逻辑，就必须在不涉及热的条件下给绝热壁和透热壁下定义。作法如下。

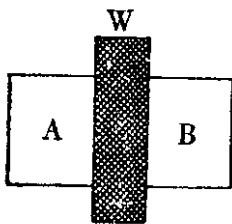


图 1.3 体系A和B被W壁隔开

假设有两个分开的体系A和B，观测到它们的每种性质都不随时间而变。然后我们使A和B通过一个刚性的、不可渗透的壁接触（图1.3）。无论A或B的各种性质的初始值是多少，如果我们观测到这些性质（例如压力、体积）的数值不随时间改变，就把隔开A和B的