

大学化学函授教材

物理化学

曹汉瑾 吴子生 褚莹 编

东北师范大学出版社

大学化学函授教材

物 理 化 学

曹汉瑾 吴子生 褚莹 编

东北师范大学出版社

物 理 化 学

WU LI HUA XUE

曹汉瑾 吴子生 褚莹 编

责任编辑：关广庆 封面设计：李冰彬 责任校对：天 木

东北师范大学出版社出版
(长春市斯大林大街 110 号)
邮政编码 130024

吉林省新华书店发行
长春市第九印刷厂制版
长春市第九印刷厂印刷

开本：850×1168 毫米 1/32

1990 年 7 月第 1 版

印张：20.375

1990 年 7 月第 1 次印刷

字数：520 千

印数：0 001—1 500 册

SBN 7-5602-0412-0/O : 46 (压膜) 定价：8.00 元

前 言

物理化学是化学专业三年制函授本科的一门主要基础课。为了不断提高函授教学的质量和满足函授学员的学习需要，根据东北师范大学成人教育学院制定的函授教材建设规划，编写了这本物理化学教材。

为了指导函授学员的自学，克服在学习过程中遇到的障碍，我们在1984年曾编写了《物理化学学习指导》和《物理化学习题指导》两本自学指导书。1986年，在认真总结82届以来函授教学经验的基础上，以历届物理化学的讲授内容为主，吸取了上述两指导书的部分内容，编写了较为适合自学，具有函授特点的试用《物理化学》教材。教材经过了三届函授教学的试用，在使用过程中进行了多次总结和修改，在此基础上经过全面的加工、整理和改写，得到目前的这本物理化学教课书。

编写过程中，以三年制本科函授教学计划为依据，充分考虑到函授学员在职学习的特点和提高的需要，以及“以有指导的自学为主，面授为辅”的教学原则，力图体现出函授教材应具备的“内容选材重点突出，文字叙述便于自学，启发指导无师自通”的特点来。为了更好地体现上述特点，本书每章均包含以下的几部分：导言、正文、小结、思考题、习题和自我检查试题（除导言和正文外，其他内容都有标题列出）。习题均附有答案，以便解题后进行对照。对习题较多、难度较大的篇章，另增加“解题指导”，这将有助于提高学员解题的技能和技巧。

长期以来在物理化学的教材和教学中，沿用了一些陈旧的概

念和错误的结论。如理想气体绝热过程中功的计算公式的推导、公式的适应条件、自发变化的定义和特征、总熵判据的作用、函数和自由能判据的使用条件，理想溶液定义的引入、当量电导的定义、电极电势的规定，阿累尼乌斯活化能的解释等等。本书中对这类问题做了合理的阐述。

本书中不论单位或符号均按照SI单位制的规定使用，但为便于应用，在采用SI单位制的同时，保留了少量的习惯使用单位，如大气压和当量等。

教材的大纲经编者集体讨论确定，然后分工执笔编写。吴子生写第一、二、四、五章，曹汉瑾写第三、八、九、十章，褚莹写六、七、十一章。全书由曹汉瑾统一整理和定稿。

限于编者的水平，各种不足和谬误之处在所难免，恳请读者不吝指正。

严忠教授对本书的编写给予了巨大的支持和关心，在繁忙的工作中认真细致地审阅了全稿，并提出了宝贵的建议。编者特此表示诚挚的谢意。

编 者

1989年8月

目 录

绪 论	1
§ 0-1 物理化学发展简史	1
§ 0-2 物理化学的基本内容	2
§ 0-3 物理化学与其他学科之间的联系	3
§ 0-4 物理化学的近期进展	3
§ 0-5 学习物理化学课程的目的和方法	4
第一章 气 体	7
§ 1-1 理想气体定律	7
§ 1-2 实际气体状态方程式	11
§ 1-3 实际气体的等温线	18
§ 1-4 对比状态方程式	23
§ 1-5 压缩因子图	24
本章小结	27
思 考 题	28
习 题	29
自我检查试题	30
第二章 热力学第一定律和热化学	33
§ 2-1 热力学概论	33
§ 2-2 热力学的基本术语	35
§ 2-3 全微分和偏微商	39
§ 2-4 热和功	44
§ 2-5 热力学第一定律	46
§ 2-6 热容和热的计算	50

§ 2-7 体积功的计算·····	56
§ 2-8 可逆过程·····	63
§ 2-9 热力学第一定律对理想气体的应用·····	66
§ 2-10 焦耳汤姆逊效应·····	79
§ 2-11 化学反应的热效应·····	84
§ 2-12 盖斯定律及反应热效应的计算·····	88
§ 2-13 等压热效应与温度的关系·····	97
本章小结 ·····	102
解题指导 ·····	103
思考题 ·····	113
习 题 ·····	114
自我检查试题 ·····	116
 第三章 热力学第二定律和第三定律·····	 119
§ 3-1 自发变化·····	120
§ 3-2 热力学第二定律·····	122
§ 3-3 卡诺循环·····	125
§ 3-4 熵·····	132
§ 3-5 克劳修斯不等式和总熵判据·····	137
§ 3-6 可逆过程中熵变的计算·····	140
§ 3-7 不可逆过程中熵变的计算·····	145
§ 3-8 功函和自由能·····	154
§ 3-9 ΔG 的计算·····	159
§ 3-10 热力学函数间的关系式·····	166
§ 3-11 自由能变化与温度和压力的关系·····	173
§ 3-12 热力学第三定律·····	176
本章小结 ·····	180
解题指导 ·····	182
思考题 ·····	194
习 题 ·····	196
自我检查试题 ·····	197

第四章	多组分均相体系	200
§ 4-1	偏摩尔量	201
§ 4-2	化学势	206
§ 4-3	气体混合物	210
§ 4-4	理想溶液	217
§ 4-5	稀溶液	222
§ 4-6	非理想溶液	227
§ 4-7	稀溶液的依数性	234
	本章小结	242
	思考题	244
	习题	244
	自我检查试题	247
第五章	相平衡	249
§ 5-1	相律	249
§ 5-2	单组分体系	256
§ 5-3	二组分气-液体系	263
§ 5-4	二组分固-液体系	280
§ 5-5	三组分体系	294
	本章小结	299
	思考题	300
	习题	301
	自我检查试题	303
第六章	化学平衡	306
§ 6-1	化学反应的方向和限度	306
§ 6-2	标准平衡常数及其他平衡常数	313
§ 6-3	低压下气相反应平衡常数的测定及平衡组成的 计算	319
§ 6-4	标准反应自由能和化合物的标准生成自由能	322
§ 6-5	温度对化学平衡的影响	325
§ 6-6	其他因素对化学平衡的影响	328

§ 6-7 反应的耦合	330
§ 9-8 近似计算	331
本章小结	334
解题指导	334
思考题	342
习 题	343
自我检查试题	345
第七章 表面现象	348
§ 7-1 表面自由能和表面张力	348
§ 7-2 弯曲表面的附加压力和蒸气压	354
§ 7-3 液体的铺展与润湿	362
§ 7-4 气体在固体表面上的吸附	365
§ 7-5 溶液表面的吸附现象	373
§ 7-6 表面活性剂及其作用	380
本章小结	383
思考题	385
习 题	386
自我检查试题	388
第八章 电解质溶液	390
§ 8-1 法拉第定律	390
§ 8-2 离子的电迁移和迁移数	393
§ 8-3 溶液的电导	404
§ 8-4 电解质的离子平均活度和平均活度系数	420
§ 8-5 强电解质溶液的离子相互作用理论	428
本章小结	438
思考题	439
习 题	440
自我检查试题	444
第九章 可逆电池	4

§ 9-1	可逆电池和不可逆电池	447
§ 9-2	电动势的测定	450
§ 6-3	可逆电池电动势的正负和电池的图式	453
§ 6-4	可逆电池的热力学	457
§ 9-5	可逆电极	463
§ 9-6	电极-溶液界面电位差	465
§ 9-7	电极电势	468
§ 9-8	浓差电池和液体接界电势的计算	483
§ 9-9	电动势测定及标准电极电势的应用	489
	本章小结	500
	思考题	501
	习题	502
	自我检查试题	505
第十章	电解与极化	508
§ 10-1	分解电压	508
§ 10-2	极化与超电势	512
§ 10-3	电解时的电极反应	519
	本章小结	525
	思考题	525
	习题	526
	自我检查试题	528
第十一章	化学动力学	529
§ 11-1	化学反应速度的表示法	530
§ 11-2	化学反应的速度方程式	532
§ 11-3	具有简单级数的反应	537
§ 11-4	几种典型的复杂反应	548
§ 11-5	温度对反应速度的影响	559
§ 11-6	反应速度理论简介	570
§ 11-7	微观可逆性原理	582
§ 11-8	反应机理的确定	583

§ 11-9	光化学反应	587
§ 11-10	催化作用	593
	本章小结	603
	解题指导	605
	思考题	614
	习题	615
	自我检查试题	619
附 录		622
I	国际单位制 (SI制)	622
II	基本的物理常数	624
III	常用的数学公式	625
IV	某些单质及化合物的标准热力学数据 25℃	628
V	水溶液中某些离子的标准热力学数据 (25℃)	635
VI	相对原子质量表	638

绪 论

§ 0-1 物理化学发展简史

任何一门学科的建立与发展都依赖于社会生产的需要和发展,物理化学也不例外。19世纪中叶,随着生产的发展,人们对化学世界的认识已经积累了大量的经验事实,并希望能在这些经验事实的归纳、总结和提高中去寻求它们的规律性,使化学由建立在观察和实验事实基础上的经验科学上升为具有理论体系的科学。当时蒸汽机已得到了广泛的使用,为了提高热机的效率,人们热心于热功转变问题的理论研究,从而建立并发展了热力学第一和第二定律。热力学的发展不仅推动了当时社会生产的发展,而且使人们试图采用热力学的定律,通过化学、物理与数学相结合的研究方法从理论上解决化学的规律性问题的想法得以实现,从而逐步发展和建立了热化学、化学热力学和化学动力学的各种理论与定律。诸如盖斯(Hess)定律、吉布斯(Gibbs)相律、范特荷夫(Van't Hoff)等温方程式及化学平衡理论、稀溶液渗透理论、阿累尼乌斯(Arrhenius)的电离学说和化学反应阿累尼乌斯公式等等。1887年W. 奥斯特瓦尔德(Ostwald)和J. H范特荷夫合办的第一份物理化学杂志——*Zeitschrift für physikalische Chemie* (德文)的诞生标志着物理化学作为一门独立的学科已正式建立。在这一时期,关于化学变化的宏观规律的研究已达到相当的水平,物理化学作为独立学科的基本建立,促使人们开始认识到化学也需要理论的充实才能成为一门严

谨的科学，并逐步改变了化学仅是一种纯经验科学的旧观念。

但是，由于当时人们还受到原子不可分的思想禁锢，物理化学的研究还局限于宏观范畴。从19世纪末叶，20世纪初期，居里（Curie）夫妇、卢瑟福（Rutherford）等人的重大发现打破了原子不可分的旧观念，并证明原子核的存在及核的可分性，尤其在40年代，原子能的发现和同位素的应用使原子核化学及反应动力学得到很大发展，以及这一时期化学键理论不断完善等，才使物理化学从宏观研究领域进入了微观领域的研究。

本世纪以来，量子理论的创立，使统计热力学得到了相应的发展。统计热力学把微观的分子力学性质与宏观的热力学性质在理论上相互联系起来，使人们对热力学系统的宏观性质可通过微观性质来解释，在认识上深入了一步。近十多年来，微观动力学理论有了很大的进展，它大大扩展了微观结构理论的研究范畴。

§ 0-2 物理化学的基本内容

物理化学的建立及其发展是随着科学的不断深入，各学科之间的相互联系不断加强以及边缘学科的不断产生而进行的。因而物理化学自身的各个组成部分也随之有所变化，但是这些变化都服从于科学的进步与发展。现阶段物理化学主要由三部分组成，即热力学与化学热力学、反应动力学和结构化学。在我国，由于结构化学已独立设课学习，所以物理化学基本上是由“热力学与化学热力学”以及“反应动力学”两部分组成。

“热力学与化学热力学”主要是讨论平衡态的规律；“反应动力学”则主要是解决反应速度和机理。也就是说热力学只考虑化学反应的可能性及限度，只告诉我们反应能否发生，但不能回答反应如何发生以及反应的速度。但是，化工生产则要求我们不仅需要了解反应的可能性，又要明确反应途径与机理，给出最佳的反应条件等等。这就要求我们必须用热力学与反应动力学相结

合的观点和方法，去研究问题和解决问题。

§ 0-3 物理化学与其他学科之间的联系

物理化学是从物质的物理现象和化学现象的联系入手，来探求化学变化基本规律的一门学科。

物质的物理现象与化学现象的联系是相互的。化学变化中常常伴有物理变化，两者的相互联系，在宏观上有所表现，在微观上也有所体现。所以物理化学是化学和物理学的交叉学科，是两者相互发展与渗透的结果。目前在生物学、地学和天文学的发展上也越来越多地要求与物理化学相结合，用以解释各自的某些现象，并得出规律性的结果来。已经出现的生物物理化学、地球物理化学以及天体物理化学等就是最好的例证。在化学及化工领域中物理化学的运用则是不言而喻的，已经形成了无机物理化学、有机物理化学以及反应工程等独立学科。

从无机、分析、有机、环化及生化等化学实践中概括出来的物理化学理论，对实践的指导作用已在化学科学与化工生产中充分表现出来。在化学与化工发展史中，盲目实践而失败，得到理论指导而成功的事例是不胜枚举的。化学与化工的发展也同样证明，在当今科学技术迅猛发展的新形势下，需要更为广泛的学科之间的联系与渗透，需要更为广泛的科学之间的结合与合作，才能促进科学技术的更大进步。

§ 0-4 物理化学的近期进展

实践证明，任何一个学科的生存与发展依赖于客观实际的需要和学科自身力求进步这两者的结合。物理化学以此建立兴起，也必将以此发展前进。物理化学在其自身的进步中出现的新动向有：

1. 近20年来热力学取得了对不可逆的非平衡态热力学的重大进展。这是由于自然界的一切宏观过程都是不可逆的,因而,对不可逆热力学的研究则是物理化学发展的历史必然了。

2. 近几十年反应动力学得到迅速发展。新反应和新理论的出现,反应类型的增加,反应机理的研究及其研究方法、手段的更新等是它迅速发展的表现。尤其是60年代激光技术的发展,使激光化学、激光催化等研究工作迅速开展。与此同时,态-态反应、化学动态学等获得了显著进展,从而大大扩展了反应动力学的研究范围。另外,由于理论化学的发展,使微观动力学的理论研究取得了比较突出的成就。

§ 0-5 学习物理化学课程的目的和方法

物理化学是化学专业的一门重要基础理论课,学习这门课程的主要目的是:

1. 加深对已学过的无机化学、分析化学、有机化学的理解,了解化学变化的基本规律,掌握热力学与反应动力学处理问题的方法。

2. 学习前人是如何提出问题、考虑问题以及如何寻求解决问题的方法,逐步培养自己独立思考和独立解决问题的能力,以求在今后的实践中能得到启发和帮助。

3. 通过物理化学实验,了解物理化学的一般研究方法,掌握物理化学的基本实验技能,提高自己的实际工作能力。

如何学习好这门课程,应当说是没有一个固定不变的方法,根据每个人的实际可以有不同的行之有效的办法。这里只谈某些共同点,供同学们参考。

1. 在物理化学课学习之前,就应对它的基本内容有一个初步的认识与了解,减少盲目性,提高学习的积极性。

克洛兹(Klotz)所著“化学热力学”一书的序言中曾有这

样一段话“…各单元安排的次序比单元内容的重要性大得多，如果我们领悟了…这个次序，以致一眼就能从总体上领悟推理的内容，那么我就不需再担心会忘记单元中的某一个，因为每个单元在排列（或序列）中都有它的规定位置，因此，在我这方面就不用在记忆上下任何工夫了”。“如果学生知道了各部分在整体中所处的地位，他们就会更加有效地记住资料的主体”。这些话可能过于紧张，但其基本精神是可取的。如果我们能在学习的一开始就把物理化学的各章节在整个课程中的地位和作用有了一定的认识和了解的话，就会更加清醒地去主动地学习，以提高学习的效果。

2. 在学习过程中，要注意逐步掌握物理化学课的特点及规律，采取适当的学习方法。具体有以下几点：

（1）注意各章节的联系，了解它们的来龙去脉，掌握物理化学的理论研究方法的特点。以热力学部分来说，就是要掌握好它的演绎、推理的方法特点。明确哪些章节是这一热力学方法的介绍，哪些章节是这一理论方法的具体运用。克服那种单纯、孤立地学习每一章内容的方法，而是注意去把握热力学方法的知识 and 内容的内在联系。这样就会学好热力学处理问题的方法，并应用于解决实际问题。

（2）物理化学课与其他先行课相比，所遇到的公式无疑是多了一些，这就要求我们把注意力放在这些公式、定理的推导思路、引入的条件、适用的范围及其物理意义的理解上来。这里还遇到一个数学推导的问题。应当承认，数学的运用和处理在物理化学中具有重要意义，若无数学的运用和处理，物理化学将是不可想象的，原因在于数学处理是文字描述的不可缺少的补充。因此，在物理化学讨论中，总是把数学处理与文字描述紧密结合起来，使问题的讨论更加清晰而严谨。但应十分明确，数学的推导是我们获得正确结果的必要手段，而不是我们的最终目的，因而需要摆正数学在物理化学中作为工具的地位。

3. 要坚持理论联系实际。这里既要注意联系先行课的已有知识，而且还要注重物理化学实验的实践。物理化学实验不仅培养和锻炼了我们物理化学的基本实验技能，而且是理论教学的验证与补充。除此之外，我们还要特别强调习题这个实践环节。物理化学的习题不少是由科学实验或化工生产实践中抽象出来的，通过解题不仅加深了对课程内容的理解，而且培养了我们独立思考问题和独立解决问题的能力，解题是真正解决实践问题的重要桥梁，要给予足够的重视。

4. 要坚持用辩证唯物主义的观点来指导学习。应当说，物理化学的学习本身就是一种辩证唯物主义思想和观点的培养和训练；但学习物理化学又需要以辩证唯物主义观点来指导。我们需要把二者辩证地统一起来，通过本课程的学习，把辩证唯物主义的学习和运用、培养和实践有机地结合起来，使我们的学业和思想相应地得到提高。