

高等学校教材

物理化学

(第二版)

华东化工学院物理化学教研组 胡英 陈学让 吴树森编

中册

高等教育出版社

高等学校教材

物 理 化 学

(第二版)

中 册

华东化工学院物理化学教研组

胡 英 陈学让 吴树森 编

高等教育出版社

本书是在 1979 年第一版的基础上,按照 1980 年修订的高等工业学校物理化学教学大纲进行修订的。修订本将按照大纲要求的基本内容与加选内容明显区分开,基本内容自成系统,加选内容列于章后并标有 * 号。本书可供高等学校化工类各专业作为教材,也可供其他有关专业参考使用。

第二版仍分上、中、下三册出版。上册有气体、热力学第一定律与热化学、热力学第二定律、相平衡、溶液的热力学、化学平衡与热力学第三定律等六章;中册有统计力学、表面化学、化学动力学、电化学、胶体化学等五章;下册有晶体、量子力学基础、化学键与分子间力、分子的电性与磁性、双原子分子光谱、多原子分子光谱等六章。

第二版稿由初版主审单位华南工学院誉文德、莫之光、南京化工学院杨浩芳审阅。

高等学校教材
物 理 化 学
(第 二 版)
中 册

华东化工学院物理化学教研组
胡 英 陈学让 吴树森 编

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
青浦任屯印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 15.375 字数 370,000

1979 年 4 月第 1 版 1983 年 4 月第 2 版 1983 年 10 月第 1 次印刷

印数 00,001—15,300

书号 13010·0877 定价 1.80 元

中 册 目 录

第七章 统计力学

§ 7-1	引言	1
§ 7-2	宏观状态与微观状态	3
§ 7-3	最可几分布	11
§ 7-4	玻尔兹曼能量分布	20
§ 7-5	配分函数	27
§ 7-6	熵	31
§ 7-7	配分函数与热力学函数	38
§ 7-8	理想气体配分函数的计算	39
§ 7-9	配分函数与平衡常数	48
* § 7-1	麦克斯韦速度分布	52
* § 7-2	碰撞数与平均自由路程	59
* § 7-3	理想气体的输运性质	65
* § 7-4	系综原理	71
	习题	76

第八章 表面化学

§ 8-1	引言	78
§ 8-2	表面张力与比表面自由焓	78
§ 8-3	分散度对液体饱和蒸气压和晶体溶解度的影响	86
§ 8-4	气体在固体表面上的吸附	92
§ 8-5	溶液的表面吸附	108
§ 8-6	润湿与铺展	116
* § 8-1	表面张力的测定	122
* § 8-2	研究气体吸附等温线的实验方法	123
* § 8-3	兰缪尔吸附等温式的统计力学推导	125

* § 8-4 捷姆金吸附等温式的推导·····	127
* § 8-5 固体在溶液中的吸附·····	128
* § 8-6 表面活性剂·····	134
习题·····	139

第九章 化学动力学

§ 9-1 引言·····	142
I. 动力学方程式的建立和应用·····	144
§ 9-2 化学反应速度·····	144
§ 9-3 动力学方程式·····	147
§ 9-4 几种简单级数反应的动力学方程式·····	149
§ 9-5 动力学方程式的建立·····	162
§ 9-6 温度对化学反应速度的影响·····	168
§ 9-7 对峙反应·····	175
§ 9-8 连串反应·····	180
§ 9-9 平行反应·····	183
II. 反应机理, 基元反应的速度理论·····	186
§ 9-10 反应机理与动力学方程式·····	186
§ 9-11 链反应·····	191
§ 9-12 简单碰撞理论·····	199
§ 9-13 单分子反应理论·····	207
§ 9-14 过渡状态理论·····	211
§ 9-15 溶液中基元反应的动力学(1)·····	219
III. 催化作用·····	224
§ 9-16 催化作用·····	224
§ 9-17 均相催化作用·····	229
§ 9-18 多相催化作用·····	236
§ 9-19 多相催化作用原理·····	237
§ 9-20 多相催化的动力学·····	347
IV. 光化学·····	252
§ 9-21 光化学的基本概念与基本定律·····	252
§ 9-22 光化学反应机理与动力学方程式·····	258

* § 9-1	连续过程·····	261
* § 9-2	过渡状态理论的统计力学处理及与碰撞理论的比较·····	263
* § 9-3	溶液中基元反应的动力学(2)·····	269
* § 9-4	快速反应的研究方法·····	273
* § 9-5	分子反应动力学·····	280
* § 9-6	精细平衡原理·····	284
* § 9-7	酶催化作用·····	288
	习题·····	291

第十章 电化学

§ 10-1	引言·····	304
I.	电解质溶液·····	307
§ 10-2	电解质溶液的导电机理·····	307
§ 10-3	电解质溶液的电导·····	312
§ 10-4	离子淌度与离子电导·····	318
§ 10-5	电导测定的应用·····	322
§ 10-6	电解质活度·····	328
§ 10-7	电解质溶液的理论·····	332
II.	原电池的电动势·····	339
§ 10-8	电动势·····	339
§ 10-9	原电池的热力学·····	345
§ 10-10	氢标的电极电位与电池电动势·····	349
§ 10-11	参比电极·····	358
§ 10-12	浓差电池·····	362
§ 10-13	电动势测定的应用·····	366
III.	电极过程·····	374
§ 10-14	电解·····	374
§ 10-15	极化作用与过电位·····	377
* § 10-1	中心离子附近的电位·····	386
* § 10-2	强电解质电导理论·····	390
* § 10-3	离子缔合理论·····	391

* § 10-4 离子选择性电极·····	395
* § 10-5 电极反应的动力学·····	398
* § 10-6 电化学腐蚀·····	408
§ 10-7* 电解氧化与还原·····	412
习题·····	416
*第十一章 胶体化学	
§ 11-1 引言·····	424
I. 胶体系统的基本性质·····	426
§ 11-2 胶体系统的光学性质·····	427
§ 11-3 胶体系统的动力性质·····	431
§ 11-4 胶体系统的电学性质·····	438
§ 11-5 胶体系统的稳定理论·····	447
II. 其他胶体系统·····	456
§ 11-6 乳状液、泡沫与气溶胶·····	456
§ 11-7 大分子化合物溶液·····	465
习题·····	478
习题答案·····	480

第七章 统计力学

§ 7-1 引言

从热力学的几个基本定律出发, 我们得到了一系列能够判断过程方向和限度的准则, 并通过一些状态函数, 导出了化学平衡常数、相平衡常数, 以及它们随温度、压力和组成变化的规律, 这些规律对于大量分子所组成的系统具有高度的可靠性和普遍性。但是, 由于热力学的方法并不涉及物质的微观运动形态, 不涉及热、功和能量的微观本质, 因此, 热力学得出的只能是一些联系各种宏观性质的共同规律, 而对每一个具体过程的特殊规律, 则不能给出任何知识。例如热力学指出, $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 利用此式可以由状态方程计算熵随压力的变化, 然而对于某特定物质的状态方程, 仍须进行必要的实验测定。

统计物理学正好弥补了这个缺点, 它同样处理大量分子所组成的系统, 但是它从物质的微观运动形态出发, 而将宏观性质作为相应微观量的统计平均值, 在对物质的微观结构作了一些简化的模型假设以后, 原则上可以算出物质的宏观特性。因此, 统计物理学不仅加深了对宏观现象的本质的认识, 使我们能正确地解释与关联宏观性质, 更为重要的是, 它提供了预测物质特性的广泛可能性, 并且原则上不限于平衡态, 也可用于非平衡态的研究。

从目前所能解决的问题来看, 可以将统计物理学理论分为三个方面: (1) 关于平衡性质的理论, 通常称为统计力学, 它与热力学相当, 因此又称统计热力学。它可以根据光谱所提供的分子结

构知识, 计算理想气体的熵以及其他热力学函数, 包括理想气体化学反应的平衡常数; 也可以利用分子间力的知识, 研究实际气体和液体的状态方程以及各种过量函数。(2) 关于输运性质的理论。主要研究非平衡态的宏观性质, 它需要考虑分子间通过相互碰撞或散射交换能量的机理, 并研究这种碰撞机理对粘度、导热系数、扩散系数等输运性质的影响。这方面的理论通常称为气体分子运动学说, 它是统计力学的前身。进一步发展非平衡态的理论, 则是统计力学的方向。(3) 关于涨落现象的理论。通常的平衡或输运性质, 都是指统计平均值, 实际上各种性质都是围绕着平均值在波动着。研究这种波动的规律以及布朗运动, 是涨落理论的主要内容。

本章对统计力学作初步的介绍。另一方面, 由于输运性质的重要性, 又由于它与统计力学的密切关系, 在本章中也进行必要的讨论。

应该指出, 统计物理学也有它的局限性。由于目前对微观结构的认识尚欠完善, 在统计物理学中所使用的简化模型, 只是实际情况的一种近似, 理论计算的结果与实验值常不能完全符合, 特别是对非理想系统。因此, 它并不能代替经典的热力学和实验。

最后介绍几个术语:

独立子系统 系统中各粒子间没有相互作用。实际上完全没有相互作用的系统是没有的, 但当相互作用微弱, 因而可以略去时, 即可称为独立子系统, 或称近独立子系统。

相倚子系统 系统中各粒子间存在着相互作用。

离域子系统 系统中各粒子可以在整个空间运动。如气体、液体等。理想气体是一个独立的离域子系统, 实际气体或液体则为相倚的离域子系统。

定域子系统 系统中各粒子都有固定的位置, 不能在整个空间运动。如晶体中的分子或离子或固体表面的定位吸附等。

本章的大部分篇幅将用于介绍独立的离域子系统，主要是理想气体系统的统计力学，而将有关气体分子运动学说以及输运性质的讨论作为附加内容。最后简要介绍适用于相倚子系统的系统原理。

§ 7-2 宏观状态与微观状态

通常所谓系统处于一定的状态，都是指宏观状态。这时，各种宏观性质如 T 、 p 、 U 、 S 等，均具有确定的数值。然而从微观角度考察，系统仍处于瞬息万变的运动之中。例如每一个分子由于移动和相互碰撞，就不断改变着动量(或速度)与位置。习惯上称这种移动为分子的外部运动。如果更深入地观察，可知分子还进行着围绕质心的转动，分子中各原子或离子间存在着振动，核外电子以及核内粒子都在运动，统称为分子的内部运动。它们的运动状态，也在不断地发生变化。这一切表明，纵使宏观状态一定，微观状态却无时无刻不在改变。

对于宏观状态，一般只要知道物质的数量，再加上两个独立的宏观性质，就可确定。而对微观状态又应该如何描述呢？

这里先简要介绍经典的描述方法。对于只考虑分子的外部运动的简单情况，按照经典力学的概念，要描述微观状态，必须将每一个分子在空间的位置 x_i 、 y_i 、 z_i ，以及在三个方向的动量分量 p_{xi} 、 p_{yi} 、 p_{zi} 都加以确定。常见的描述方法有两种：一种是设想一个以 x 、 y 、 z 、 p_x 、 p_y 、 p_z 为坐标轴的 6 维空间，处于一定运动状态的一个分子或粒子，在这个空间中表现为一个点， N 个分子就有 N 个点，这 N 个点的总和就代表系统的微观状态， N 个点的运动则对应着微观状态的变化。这种空间称为子相空间，或称 μ 空间。图 7-1 画出了一个二维的子相空间，图中表示了某一瞬间每一个分子的位置 x 和动量 p_x ，系统的微观状态则由整个图形来描述(由图可见，

分子大致均匀地在 x 轴上分布, 但动量却明显地集中于某一数值附近, 具有过小或过大动量的分子都较少)。另一种描述方法是将每一个分子的 x, y, z, p_x, p_y, p_z 都作为坐标, 即设想一个以 $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots, p_{xN}, p_{yN}, p_{zN}$ 为坐标轴的 $6N$ 维空间, 在此空间的每一点, 意味着每一个分子的位置与动量都确定, 因而就代表系统的一个微观状态。这种空间称为相空间, 或称 γ 空间。如果考虑分子的内部运动, 子相空间或相空间的维数还要相应增多。

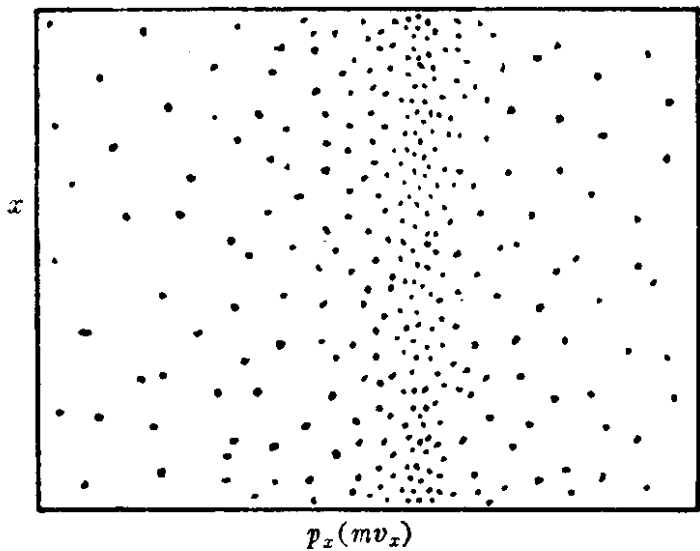


图 7-1 二维子相空间(·代表分子)

然而这种经典的描述微观状态的方法, 只能是一种近似的方法。微观粒子的运动实际上是量子化的, 它的各种运动形态如移动、转动、振动等不能连续地变化。处于稳定态的微观粒子只能处于某些确定的量子态上, 这些量子态具有一定的能量, 称为能阶(即能级), 微观粒子只能吸收或释放某种固定数量的能量, 而表现为在不连续的能阶间跃迁, 它决不能具有能阶之间的任意能量。当有两个以上量子态处在相同的能阶时, 这样的能阶称为简并的能阶, 它所包括的量子态数称为简并度。能阶与简并度都是由量子数来表征的。它们间的关系可应用量子力学理论导出(见第十三

章)。为本章的需要,下面先作一简单的介绍。

(1) **移动能阶** 质量为 m 的没有相互作用的粒子在边长为 l_x
 l_y 、 l_z 的矩形箱中作自由运动,则移动能 ε_t 可导得为:

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2} \right) \quad (7-1)$$

式中 n_x 、 n_y 、 n_z 分别为 x 、 y 、 z 轴方向的移动量子数,它们只能取正整数值 $1, 2, 3, \dots$, n_x 、 n_y 、 n_z 不同数值的组合即代表不同的移动量子态。 h 为普朗克常数($0.6626176 \times 10^{-33} \text{J} \cdot \text{s}$)。如果是立方箱, $l_x^2 = l_y^2 = l_z^2 = V^{2/3}$, 上式变为:

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (7-2)$$

由式(7-1, 2)可见,移动能阶是不连续的,它只能随移动量子数的改变作跳跃变化。图7-2画出移动能阶的相对位置,并注出它们的移动量子数。由式(7-2)还可看出,有些能阶是简并的,例如211、121、112三个量子态的能量是一样的,这一能阶的简并度即为3。

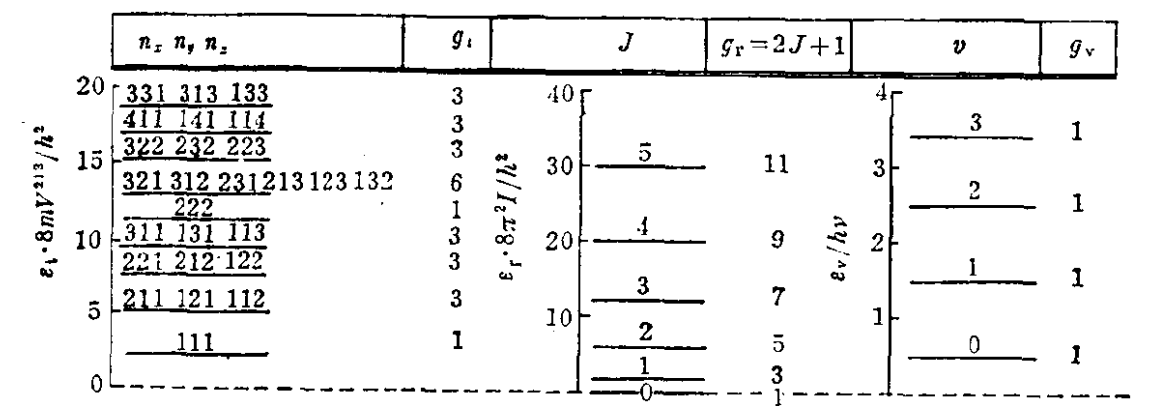


图7-2 移动、转动、振动能阶

(2) **转动能阶** 若将双原子分子看作一刚性转子,则转动能 ε_r 可导得为:

$$\varepsilon_r = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2I} \quad (7-3)$$

式中 J 为转动量子数, 它只能取正整数值 $0, 1, 2, 3, \dots$, I 为转动惯量。图 7-2 中也画出了转动能阶的相对位置。对于每一个 J 值, 由于转动角动量在空间的取向也是量子化的, 它在空间可以有 $2J + 1$ 个不同的取向方位, 代表 $2J + 1$ 个不同的转动量子态, 因此转动能阶也是简并的, 简并度即为 $2J + 1$ 。

(3) **振动能阶** 若将双原子分子看作一个单维谐振子, 则振动能 ε_v 可导得为:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (7-4)$$

式中 v 为振动量子数, 它只能取正整数值 $0, 1, 2, 3, \dots$, ν 为谐振频率。由式可见, 当 $v=0$, $\varepsilon_{(v=0)}$ 并不等于零, 而是 $\frac{1}{2}h\nu$, 称为零点能。图 7-2 中也画出了振动能阶的相对位置, 可见它们是等间距的。振动能阶是非简并的。

移动、转动和振动的能阶间距在数量级上有很大差别, 以室温下的 N_2 为例, 设 $V=10^{-6}m^3$, 已知 $m=46.5 \times 10^{-27}kg \cdot \text{分子}^{-1}$, $I=136 \times 10^{-48}kg \cdot m^2 \cdot \text{分子}^{-1}$, $h\nu/k=3340K$, 又知 $k=13.80662 \times 10^{-24}J \cdot K^{-1} \cdot \text{分子}^{-1}$, $kT=13.8 \times 10^{-24} \times 298=4.11 \times 10^{-21}J$, 可得各能阶间距大致为:

$$\Delta\varepsilon_t \simeq 10^{-19}kT, \Delta\varepsilon_r \simeq 10^{-2}kT, \Delta\varepsilon_v \simeq 10kT$$

由此可见, 移动能阶的间隔很小, 因此常可按经典的方法作为连续变量处理。除了上面三种能阶以外, 在化学中还要考虑电子能阶, 它的能阶间距比上述三种都要大。

考虑到微观粒子运动的量子化特点, 因此, 为了描述系统的微观状态, 就必须确定每一个分子处在什么量子态上。具体地说, 必须确定每一个分子的移动、转动、振动、电子运动等分别处于什么移动量子态、转动量子态、振动量子态、电子量子态上; 每一个分子的各种微观运动形态所处的量子态都确定了, 系统的微观状态也

就确定了。图 7-3 示意地表达一个由许多刚性转子所组成的系统，图中画出了这些转子在转动能阶上的分配，系统的微观状态(只考虑转动)则由整个分配来描述。(图中高能阶未画出，密集的线条表示同一能阶上不同的转动量子态；线条数即简并度。)由图可见，室温下处于 $J=2, 3$ 能阶上的转子数量最多。

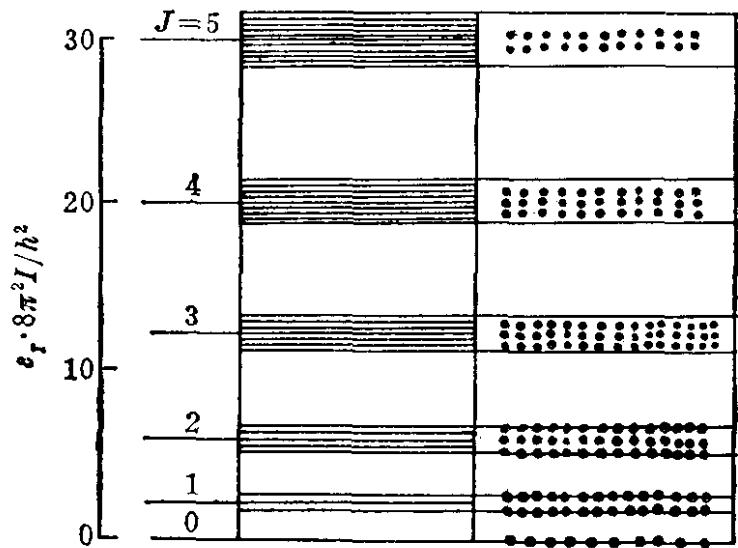


图 7-3 室温下刚性转子在转动能阶上的分配
(·代表转子, $J>5$ 未画出)

应该指出，以上介绍的描述微观状态的方法，严格地说，还只适用于忽略分子间相互作用的独立子系统，并且将各种微观运动形态也近似考虑为相互独立的，因此，只要确定每一个分子的各种微观运动形态所处的量子态，系统的微观状态就确定了。对于更普遍的情况，简单地说每一个分子的某种运动形态的量子态是没有意义的，因为不但一个分子的移动、转动、振动等有着相互影响，如果是相倚子系统，不同分子间也有着相互作用。因此，对于相倚子系统，为描述系统的微观状态，应该确定整个系统所处的量子态，这种量子态的能量，表现为整个系统的能阶，它是所有分子的各种运动形态及其相互作用的能量的总和。

总之，要描述微观状态，就要确定量子态，或者是每一个分子

的每一种运动形态的量子态(独立子系统), 或者是整个系统的量子态(相倚子系统)。但是, 也应该指出, 应用经典的相空间的方法仍有重要的意义。这是因为在许多场合, 量子效应并不太显著。例如移动能, 由于能阶间距很小, 可以作为连续变量, 这时, 如果使用经典的相空间的方法, 只要应用测不准原理加以改造, 同样能得出正确的结果, 而数学处理要简单得多。在* § 7-1 麦克斯韦速度分布中, 要介绍这种方法。

下面介绍微观状态与宏观状态间相互关系的某些特点。

(1) 与一定的宏观状态相对应的微观状态的总数是一定的。任何分子所处的量子态的任何变化, 都意味着微观状态发生改变。因此, 可以想象, 微观状态的数量非常巨大。但是在众多的微观状态中, 只有那些符合宏观状态条件限制的, 才有可能出现。例如一个孤立系统, 总能量一定, 要是所有分子的能量的总和大于或小于总能量, 这种微观状态是不可能出现的。正因为微观状态必须受到宏观状态条件的限制, 因而它们的总数是一定的。

(2) 微观状态等几率假设。从统计的观点看, 每一个微观状态的出现, 应该有一定的几率, 所有微观状态出现的几率之和应该等于1。设想对系统作 N 次微观的考察, 发现其中有 N_i 次处于某微观状态 i , 当 N 很大($\rightarrow \infty$)时, 该微观状态出现的几率 W_i 即为:

$$W_i = N_i / N \quad (N \rightarrow \infty) \quad (7-5)$$

对所有的微观状态求和, 由于 $\sum_i N_i = N$,

$$\sum_i W_i = \sum_i N_i / N = 1 \quad (7-6)$$

这个式子称为归一化条件。

对于孤立系统, 由于完全隔绝了外界的影响, 微观状态的变化完全由系统内部分子的运动所决定。在这种情况下, 只要满足系

统总能量、体积以及分子数不变的条件, 我们没有什么特殊理由说某一微观状态出现的可能性与其他的有什么不同, 因此可以合理地假设: 所有能满足一定的系统总能量、体积和分子数的条件的那些微观状态, 出现的几率都相等。这就是微观状态等几率假设。当然, 不能满足这些条件的那些微观状态, 出现的几率为零。以掷一颗骰子为例, 出现 1、2、3、4、5、6 点中任一点(类比于微观状态)的几率都是相同的 $1/6$, 六点几率之和则等于 1。

(3) 宏观性质是各微观状态的相应微观量的统计平均值。设某一宏观性质 B , 对于每一个微观状态 i , 相应的数值为 b_i , 统计平均值 $\bar{B}$ 按下式计算:

$$\bar{B} = \sum_i b_i W_i \quad (7-7)$$

一般说来, b_i 并不等于 $\bar{B}$, 而是在 $\bar{B}$ 周围波动, 有的离 $\bar{B}$ 近一些, 有的则远一些。当 b_i 大部分集中在 $\bar{B}$ 的邻近, 则说明这种微观量的离散程度较小; 如果 b_i 相当分散, 说明离散程度较大。图 7-4 示意画出两种不同离散程度的分布, 纵坐标是几率, 横坐标是微观量

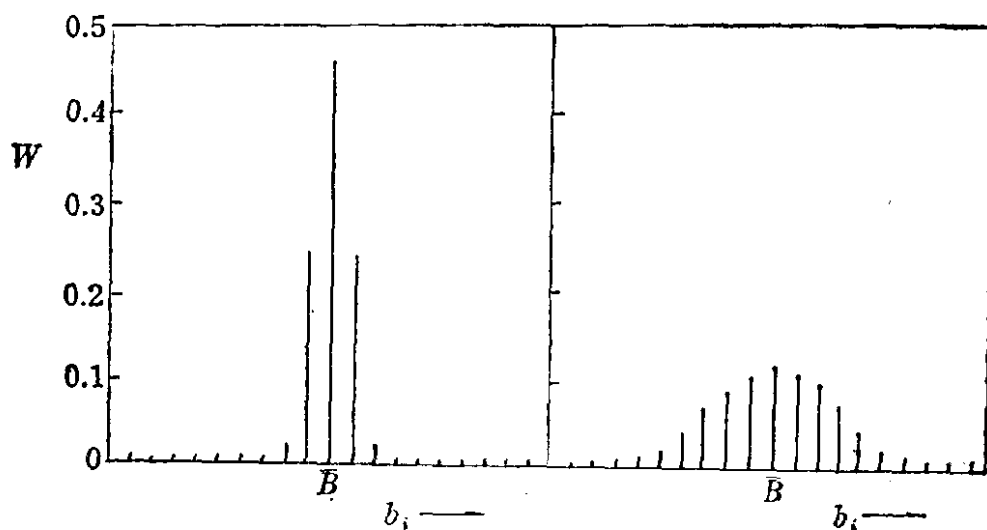


图 7-4 两种不同离散程度的分布

b_i , 直线高度表示与某一定数值 b_i 对应的各微观状态出现的几率。显然左图离散程度较右图小。为了定量地表达离散程度, 定

义:

$$\sigma_B^2 = \sum_i (b_i - \bar{B})^2 W_i \quad (7-8)$$

σ_B^2 称为方差, σ_B 称为涨落(相当于统计学中的标准误差)。 σ_B^2 或 σ_B 的大小, 直接反映离散程度的大小。

统计物理学的一个基本出发点, 就是将大量分子所组成的系统的宏观性质, 看作是各微观状态相应微观量的统计平均值,

$$B = \bar{B} = \sum_i b_i W_i \quad (7-7a)$$

式中微观量 b_i 乘以几率 W_i , 相当于微观状态 i 对该宏观性质 B 的贡献, 宏观性质就等于所有微观状态贡献的总和。例如微观状态 i 的系统能量为 E_i , 则系统处于一定宏观状态时的能量 E 即为 $\sum_i E_i W_i$ 。不仅如此, 统计物理学还可以描述系统能量的涨落或波动, 见式(7-8)。

对于孤立系统, 由于可以应用微观状态等几率假设, 几率 W_i 应为常数。如果以 Ω 表示与孤立系统中一定宏观状态对应的微观状态的总数, 显然, 任一微观状态 i 出现的几率应为:

$$W_i = 1/\Omega \quad (7-9)$$

计算宏观性质(统计平均值)的式(7-7a)则变为:

$$B = \bar{B} = \frac{1}{\Omega} \sum_i b_i \quad (7-10)$$

附: 几率密度 以上讨论都是建筑在将微观状态考虑为不连续的量子态的基础之上。如果用经典的相空间的方法, 则应使用几率密度的概念。设系统处于相空间微元 $d\tau = dx_1 \cdots dp_{zN}$ 中的几率为 dW , 则几率密度 ρ 为:

$$\rho = \frac{dW}{d\tau} \quad (7-11a)$$

归一化条件则用 $\rho d\tau$ 在整个相空间 Ω_T 中的积分表示: