

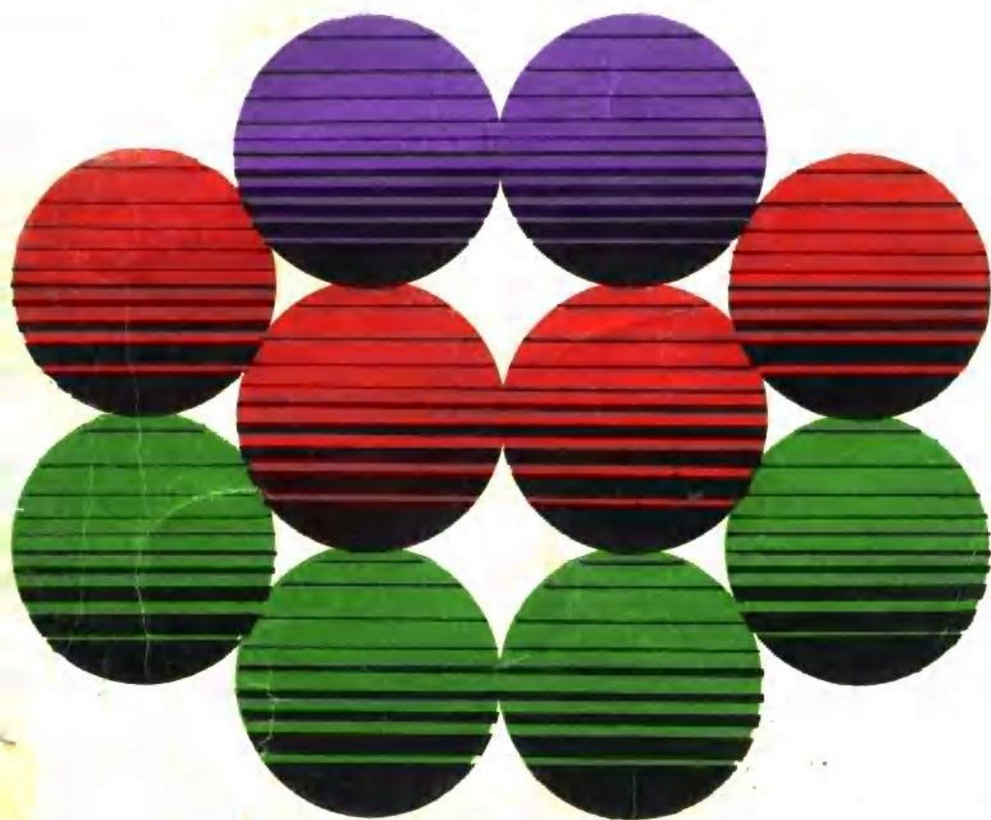
高等学校教材

物理化学

(第四版)

南京大学物理化学教研室
傅献彩 沈文霞 姚天扬 编

· 上 册 ·



高等学校教材

物 理 化 学

(第 四 版)

上 册

南京大学物理化学教研室
傅献彩 沈文霞 姚天扬 编

10115516

高等教育出版社

第四版前言

本书自 1961 年初版以来,曾于 1965 年和 1979 年根据当时的教学大纲和具体情况分别修订过两次。这次修订是依据 1987 年理科化学编委会物理化学编审小组广州会议的精神进行的,当时曾明确指出在物质结构和物理化学仍分开单独开课的情况下,在整体结构和体例上不宜作大的变动。根据这一原则,本书仅在内容取舍上作相应的调整并适当地增加了一些必要的内容。

随着现代科学的不断发展,半个世纪以来,近代化学的发展有明显的趋势和特点,归纳起来有以下几点,即:从宏观到微观,从体相到表相,从静态到动态,从定性到定量,从纯学科到边缘学科。物理化学作为化学学科的一个重要分支,基本上是由化学热力学、化学动力学和物质结构三个部分所组成,这些都是在长期的发展过程中所形成,同时不断地发展着。当前化学热力学和统计热力学已扩展到非平衡态热力学和非平衡态统计力学;化学动力学已扩展到微观反应动力学和表面化学;物质结构已发展到结构化学、量子化学。因此,在经典的物理化学内容中逐步增添一部分现代物理化学的内容是非常必要的。如何适当反映非平衡态的内容,如何更好的使宏观与微观相结合,使理论与应用相结合,则将成为我们今后一段时间的努力方向。

这次修订仍分上、下两册。上册包括热力学第一、第二定律,统计热力学基础,溶液,相平衡和化学平衡诸章;下册包括电解质溶液,可逆电池电动势及其应用,电解与极化作用,化学动力学基础(I)、(II),界面现象,胶体与高分子诸章。在上册中删去了气体一章(按规定这部分内容已由普通物理课中讲授),为加强宏观与微观的联系,把统计热力学基础一章提前,紧接在热力学第二定律之后讲授,尽早介绍分子微观运动状态与宏观状态之间的联系,以

期在以后的章节中得以应用并有助于对宏观规律的深刻理解。上册中还增加了不可逆过程热力学一节,介绍非平衡态方面的基础。在下册中删减了吸附作用与多相催化一章,部分内容放入化学动力学(II)和界面现象中讲授,有些内容放到有关的专门化课中去讲授。在化学动力学中除了必要的基础知识外,适当增添了一些微观反应动力学方面的内容。根据当前我国大多数院校的实际设课情况,本书中仍不包括物质结构。

在学习物理化学的过程中,经验证明学生必需自己动手演算一定数量的习题,这是十分必要的,这非但能提高学生的独立思维能力,同时也可以提高学生利用所学过的知识去解决实际问题的能力。在这次修订中,精选更新了部分习题,同时把题目分为两类:复习题和习题,前者供复习时参考,以利于弄清概念,后者则以解题为主。对处理过程较繁或有一定难度的题目,以“*”号作记,不作要求。

本书仍保留了便于学生自学的特点,经验证明,在学生课前自学的基础上提纲挈领重点讲授,收效较好。编者认为,凡学生能看懂的内容,只需总结理顺,分清主次,明确其来龙去脉,再辅之以习题和讨论予以巩固,能收到很好的教学效果,这一方面有利于提高学生自学和独立思考的能力,同时也可精简讲课学时,减轻学生课内负担,给学生更多的学习主动权。

在各章之后推荐了一些课外参考读物,大部分均取自易于获得的期刊或书籍供读者选读。如能组织学生作一些小型的讨论会或读书报告会,则既可提高学生的学习兴趣,活跃学习空气,同时也可扩大学生的知识面并加深对教学内容的理解。

本书中所有物理量的符号和单位,均来自国家标准局 1986-05-19 发布的《中华人民共和国国家标准》(这个标准参照采用了国际单位制(SI))。单位的换算是一项复杂艰巨的工作,对许多符号也还不太习惯,但国家公布的法定计量单位必须采用,不容忽

物上
田
视。本书中编者虽作了很大的努力,但仍不免有疏忽或错误之处,希望读者随时指出,以便重印时改正。

参加本书初稿审稿工作的有:韩德刚教授(北京大学),赵善成教授(南京师范大学),印永嘉教授、奚正楷副教授(山东大学),邓景发教授(复旦大学),刘芸教授(清华大学),屈松生教授(武汉大学),苏文煨副教授(厦门大学)、金世勋教授(河北师范大学)、杨文治教授(北京大学)和李大珍副教授(北京师范大学)。编者对他们所提出的宝贵意见表示衷心的感谢。

历年来,不少教师和读者对本书也提出了不少建设性的意见,对本书给予了极大的支持和爱护,编者表示衷心的感谢。

本书第三版编者之一陈瑞华副教授因另有任务,故未参加本版编写工作。

限于编者的水平,书中取材不当、叙述不清或甚至错误之处在所难免,希望读者指正,以便再版时得以更正。

编 者

1989年4月

1979 年修订版前言

本书初版于 1961 年,在 1965 年曾作过一次修订。现在根据当前的需要,在前书的基础上又作了一次修订。此修订本仍分上、下两册出版。上册包括气态、热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、热力学在多组分体系中的应用、相平衡、化学平衡、统计热力学初步共七章,下册中包括电解质溶液、可逆电池的电动势及其应用、电解与极化、化学动力学基础、吸附作用与多相催化作用、表面现象与胶体分散体系和大分子共七章。

与 1965 年的版本比较,这次在上册中增添了气态和统计热力学初步两章,把原书溶液一章中有关热力学的部分独立成章(第四章),而把二组分溶液的气液平衡相图并入相平衡一章;在下册中增加了关于吸附作用和催化作用的内容,并把它从化学动力学中分出来作为一章,同时还增加了表面和大分子部分的内容。根据目前的教学计划,物质结构仍旧单独设课,因此在本书中仍不包含这方面的内容。

本书在一定程度上对某些章节重新组织改写,尽量写得便于学生自学,因此篇幅不免较大。如能在自学的基础上,提纲挈领重点讲授,则有利于提高学生课外自学的能力和独立思考问题的能力。在各章之后附加了课外参考读物供读者选读,以期不局限于课堂教学,活跃学习空气,并能开展一些讨论。考虑到各地图书的收藏情况不尽相同,所以参考读物一般只限于容易收集到的几种期刊,很不全面,很可能有内容很好的文章没有被列入。我们将继续选阅一些文章,也希望读者提出意见,以便将来能列出一个更为适用的参考书目。

鉴于在国际上采用 SI 单位制是必然的趋势,本书也采用了 SI 单位。但由于目前国内外采用 SI 单位的数据手册还不多,原

书中一些例题、习题和数据表的单位换算工作量较大,编者虽作了很大努力,但仍不免有很多遗漏。这是一次新的尝试,必然有不完善之处,请读者鉴谅。

本书中注有“*”号的部分,根据具体情况可以不予讲授;小字部分则可供学生自学。每章的习题数目较多,可选作其中的一部分。习题答案附于书末。参加习题演算工作的有姚天扬、章惠珠、孙德坤、沈文霞等同志。

目前在国内已有几部较成熟的物理化学教学用书,有些在理论联系实际方面做得较好。编者根据需要,从其中选取了一部分作为例题,特在此申明。在编写此书的过程中,编者参考了一些书籍,仅将其主要者列于书末。

限于编者的水平,书中取材不当、叙述不清或甚至错误之处在所难免,希望读者随时指出,以便再版时更正。

本书于1979年3月和11月在杭州和青岛审稿,得到吉林大学、北京大学、复旦大学、山东大学、武汉大学、厦门大学、中山大学、四川大学、北京师范大学、南开大学、杭州大学等校代表提出的很多宝贵意见,编者在此表示衷心的感谢。本书的原编者之一陈懿同志因另有任务,没有参加这次修订的具体工作,但仍对本书一直非常关心,提出了不少建设性的意见。南京大学物理化学教研室的部分同志参加了抄写工作,也在此一并致谢。

傅献彩 陈瑞华

1979年4月

· 上册目录

绪论	1
§ 0.1 物理化学的目的和内容	1
§ 0.2 物理化学的研究方法	3
§ 0.3 物理化学的建立与发展	7
§ 0.4 物理化学课程的学习方法	10
课外参考读物	12
第一章 热力学第一定律及其应用	13
§ 1.1 热力学概论	13
热力学的目的和内容	13
热力学的方法和局限性	15
体系与环境	16
体系的性质	17
热力学平衡态和状态函数	17
状态方程	19
热和功	20
§ 1.2 热力学第一定律	22
§ 1.3 准静态过程与可逆过程	25
功与过程	25
准静态过程	27
可逆过程	29
§ 1.4 焓	31
§ 1.5 热容	32
§ 1.6 热力学第一定律对理想气体的应用	33
理想气体的内能和焓——盖·吕萨克-焦耳实验	33
理想气体的 C_p 与 C_v 之差	35
绝热过程的功和过程方程式	35

理想气体的卡诺循环	42
§ 1.7 实际气体	47
焦耳-汤姆逊效应	47
实际气体的 ΔH 和 ΔU	52
§ 1.8 热化学	54
化学反应的热效应——等压热效应与等容热效应	55
反应进度	56
热化学方程式	59
§ 1.9 赫斯定律	60
§ 1.10 几种热效应	62
化合物的生成焓	62
自键焓估算生成焓	65
离子生成焓	68
燃烧焓	70
溶解热和稀释热	72
§ 1.11 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	74
§ 1.12 绝热反应——非等温反应	76
§ 1.13 热力学第一定律的微观说明	79
内能	79
功	80
热	81
热容——能量均分原理	82
本章基本要求	85
课外参考读物	86
复习题	87
习题	89
第二章 热力学第二定律	95
§ 2.1 自发变化的共同特征——不可逆性	96
§ 2.2 热力学第二定律	98

§ 2.3	卡诺定理	100
§ 2.4	熵的概念	102
§ 2.5	克劳修斯不等式与熵增加原理.....	105
	克劳修斯不等式	105
	熵增加原理	107
	熵和“无用能”	109
§ 2.6	熵变的计算	112
	等温过程中熵的变化值	112
	非等温过程中熵的变化值	113
	$T-S$ 图及其应用	116
§ 2.7	热力学第二定律的本质和熵的统计意义	117
	热力学第二定律的本质	117
	熵和热力学概率——玻兹曼公式	118
§ 2.8	亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能.....	123
	亥姆霍兹自由能	123
	吉布斯自由能	124
§ 2.9	变化的方向和平衡条件	126
§ 2.10	ΔG 的计算示例.....	128
	等温物理变化中的 ΔG	128
	化学变化中的 $\Delta_r G_m$ ——化学反应的等温式.....	131
§ 2.11	几个热力学函数间的关系.....	133
	基本公式	133
	特性函数	135
	麦克斯韦关系式及其应用	136
	吉布斯自由能与温度的关系——吉布斯-亥姆霍兹 方程式	141
	吉布斯自由能与压力的关系	144
§ 2.12	单组分体系的两相平衡——热力学对单组分 体系的应用.....	144
	克拉贝龙方程式	144

外压与蒸气压的关系——不活泼气体对蒸气压的 影响	147
§ 2.13 多组分体系中物质的偏摩尔量和化学势	148
偏摩尔量的定义	149
偏摩尔量的集合公式	151
吉布斯-杜亥姆公式	153
*偏摩尔量的求法	154
化学势的定义	156
化学势在相平衡中的应用	159
化学势与温度、压力的关系	159
§ 2.14 热力学第三定律与规定熵	161
热力学第三定律	161
规定熵值	163
化学反应过程的熵变计算	166
§ 2.15 不可逆过程热力学简介	167
引言	167
熵产生和熵流	169
熵产生的一般公式	173
本章基本要求	174
课外参考读物	174
复习题	176
习题	178
第三章 统计热力学基础	183
§ 3.1 概论	183
统计热力学的研究方法和目的	183
统计体系的分类	185
统计热力学的基本假定	186
§ 3.2 玻兹曼统计	187
定位体系的最概然分布	187
α 、 β 值的推导	190

玻兹曼公式的讨论——非定位体系的最概然分布	192
玻兹曼公式的其他形式	196
摘取最大项法及其原理	196
*§ 3.3 玻色-爱因斯坦统计和费米-狄拉克统计	205
玻色-爱因斯坦统计	206
费米-狄拉克统计	208
三种统计的比较	209
§ 3.4 配分函数	210
配分函数的定义	210
配分函数与热力学函数的关系	211
配分函数的分离	213
§ 3.5 各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献	215
原子核配分函数	215
电子配分函数	217
平动配分函数	219
单原子理想气体的热力学函数	222
转动配分函数	225
振动配分函数	227
*§ 3.6 晶体的热容问题	230
§ 3.7 分子的全配分函数	234
本章基本要求	236
课外参考读物	236
复习题	237
习题	239
第四章 溶液——多组分体系热力学在溶液中的应用	242
§ 4.1 引言	242
§ 4.2 溶液组成的表示法	243
§ 4.3 稀溶液中的两个经验定律	246

拉乌尔定律	246
亨利定律	247
§ 4.4 混合气体中各组分的化学势	249
理想气体的化学势	249
非理想气体的化学势——逸度的概念	251
逸度系数的求法	253
§ 4.5 理想溶液的定义、通性及各组分的化学势	257
理想溶液的定义	257
理想溶液中各组分的化学势	257
理想溶液的通性	259
§ 4.6 稀溶液中各组分的化学势	263
§ 4.7 理想溶液和稀溶液的微观说明	265
理想溶液的微观说明	265
稀溶液的微观说明	268
§ 4.8 稀溶液的依数性	271
§ 4.9 吉布斯-杜亥姆公式和杜亥姆-马居耳公式	282
§ 4.10 非理想溶液	288
非理想溶液中各组分的化学势——活度的概念	288
*活度的测定	291
渗透系数	293
超额函数	294
§ 4.11 分配定律——溶质在两互不相溶液相中的 分配	297
本章基本要求	299
课外参考读物	300
复习题	301
习题	301
第五章 相平衡	306
§ 5.1 引言	306

§ 5.2	多相体系平衡的一般条件	308
§ 5.3	相律	309
§ 5.4	单组分体系的相图	314
	水的相图	314
	*硫的相图	317
§ 5.5	二组分体系的相图及其应用	318
	理想的完全互溶双液系	319
	杠杆规则	322
	蒸馏(或精馏)原理	323
	非理想的完全互溶双液系	325
	部分互溶的双液系	328
	不互溶的双液系——蒸气蒸馏	330
	简单的低共熔混合物	332
	形成化合物的体系	340
	完全互溶固溶体的相图	344
	部分互溶固溶体的相图	345
	区域熔炼	348
§ 5.6	三组分体系的相图及其应用	350
	等边三角形坐标表示法	350
	部分互溶的三液体体系	354
	二固体和一液体的水盐体系	357
	三组分低共熔混合物的相图	362
*§ 5.7	二级相变	365
	本章基本要求	370
	课外参考读物	370
	复习题	371
	习题	372
第六章	化学平衡	379
§ 6.1	化学反应的平衡条件和化学反应的亲势	380

	化学反应的平衡条件	380
	化学反应的亲势	385
§ 6.2	化学反应的平衡常数和等温方程式	385
	气相反应的平衡常数——化学反应的等温方程式	385
	溶液中反应的平衡常数	387
§ 6.3	平衡常数的表示式	390
§ 6.4	复相化学平衡	394
§ 6.5	平衡常数的测定和平衡转化率的计算	396
	平衡常数的直接测定	396
	平衡转化率的计算	398
§ 6.6	标准生成吉布斯自由能	401
	标准状态下反应的吉布斯自由能变化值 ($\Delta_r G_m^\circ$)	401
	标准摩尔生成吉布斯自由能	403
§ 6.7	用配分函数计算 $\Delta_r G_m^\circ$ 和反应的平衡常数	407
	化学平衡体系的公共能量标度	407
	从自由能函数计算平衡常数	409
	热函函数	411
	从配分函数求平衡常数	413
§ 6.8	温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响	417
	温度对化学平衡的影响	417
	压力对化学平衡的影响	419
	惰性气体对化学平衡的影响	422
§ 6.9	同时平衡	424
§ 6.10	反应的耦合	427
§ 6.11	近似计算	431
§ 6.12	生物能力学简介	437
	生物化学中的标准态	437
	ATP 的水解	439
	糖酵解的作用	441

本章基本要求	444
课外参考读物	445
复习题	446
习题	447
参考书目	454
附录	456
I 数学复习	456
偏微分的物理意义	456
几个常用的偏微商关系式	458
全微分	460
斯特林近似公式	461
欧勒齐函数定理	462
拉格朗日乘因子法	464
泰勒级数	467
排列组合问题	467
II. 常用的数学公式	469
微分	469
积分	470
函数展成级数	471
III. 一些物质的热力学函数	474
1. 在101.325 kPa, 298.15 K 时一些单质和化合物的热力学函数	474
2. 在298.15 K 时水溶液中某些物质的标准热力学数据 ...	479
3. 一些物质在 101.325 kPa 时的摩尔热容	481
4. 一些物质的自由能函数和 $\Delta H_f^\circ(0)$ 值	483
5. 一些有机物的标准摩尔燃烧焐值	485
IV. 对比状态和压缩因子图	486
V. 国际单位制(SI)	491
VI. 一些物理和化学的基本常数	493

VII. 常用的换算因数 494

VIII. 压力和体积的单位及其换算 495

IX. 原子量四位数表 497

X. 本书用的符号名称一览表 498

习题答案..... 500