



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物理化学 (上)

Physical Chemistry

P H Y S I C A L C H E M I S T R Y

孙世刚 主编

陈良坦 李海燕 黄 令 编写

国家
精品课程



厦门大学出版社

XIAMEN UNIVERSITY PRESS



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物理化学 (上)

Physical Chemistry

孙世刚 主编

陈良坦 李海燕 黄令 编写



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

物理化学·上/孙世刚主编. —厦门:厦门大学出版社, 2008. 5
ISBN 978-7-5615-2999-7

I. 物… II. 孙… III. 物理化学-高等学校-教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 050668 号

厦门大学出版社出版发行
(地址:厦门大学 邮编:361005)

<http://www.xmupress.com>

xmup@public.xm.fj.cn

厦门昕嘉莹印刷有限公司印刷

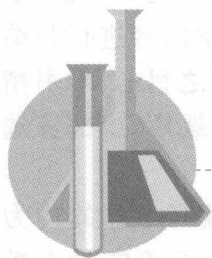
2008年5月第1版 2008年5月第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:33

字数:678千字 印数:0001~3000册

定价:43.80元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换



前 言

厦门大学物理化学学科在国内外享有盛誉,在长期的教学和科研实践中积累了丰富的经验。20世纪90年代中期,在老一辈物理化学家的关心支持下,黄启巽、魏光、吴金添三位教授编写了一套《物理化学》教材并由厦门大学出版社出版,受到了学生的欢迎并得到国内同行专家的好评。随着时间推移,一方面,学科的发展日新月异,特别是以信息技术、能源技术、纳米技术和生物技术为代表的现代科技迅速发展,促进了物理化学与其他学科的进一步交叉融合;另一方面,知识更新步伐加快、现代大学生素质提高和高等教育国际化,对物理化学课程提出了新的、更高的要求。为适应学科的发展变化和新形势的要求,厦门大学物理化学课程组全体教师不断深化教学内容、拓展教学空间、创新教学方法,使厦门大学的物理化学课程成为国家级精品课程,本教材也获得普通高等教育“十一五”国家级教材规划立项。

本书具有以下几个主要特点:

1. 拓宽视野。为了适应物理化学学科的发展、扩大学生的知识面,也为了扩大本书的读者群,我们适时、适当地引入了一些与信息、能源、材料和生物等学科有关的物理化学素材和进展,使读者能进一步开拓自己的视野。书中这部分内容均加了“*”以供选用。

2. 去粗取精。为了适应高等教育教学改革的需要,也为了使教师能在课堂上以较少的课时数讲透重点、辨析难点,利用更多的时间去启发学生分析问题,本书将一些重要的公式、方法详细导出,以免使学生浪费宝贵的时间于冗长的数学处理之中。

3. 注重能力。为了使学生能更扎实地理解基本概念,掌握



物理化学的思维方法,培养其分析问题、解决问题的能力,也为了使教师能利用习题课借题发挥,对某一阶段的教学内容进行归纳总结以期达到“强调重点、解决难点、补充疏漏点”之目的,本书精选了较多习题和思考题。这些题目大部分来自习题库,少部分选自国内外的物理化学教科书。

本书由孙世刚教授担任主编并统稿。参加编写工作的均为多年从事物理化学课程教学工作、具有丰富教学经验的骨干教师,他们是黄令(第7章)、李海燕(第4、6章)、王野(第8、10章)、毛秉伟(第11、12、13章)、韩国彬(第15章)和陈良坦(其余章节)。魏光教授审阅了上册初稿并提出了许多宝贵的修改意见,吴金添教授审阅了下册初稿并提供了部分教案,与我们一起共事的姜艳霞教授也提出了不少有益的建议。本书作为讲义使用时,厦门大学的学生们也曾提出许多宝贵的意见。在此,谨向他们一并致以衷心的感谢。

本书得以顺利出版,厦门大学出版社宋文艳编审付出了艰辛的劳动。借此机会,谨向她表示诚挚的谢意。

本书作为国家“十一五”规划基础教材,力图做到内涵较为丰富、外延适当拓展。但由于编者水平所限,书中选材时的疏漏不足之处以及移植他人素材时的点金成铁之处在所难免,倘蒙读者不吝斧正,将不胜感激。



孙世刚

2008年3月于厦门大学芙蓉园

目 录

前言

第 0 章 绪论	1
0.1 物理化学的研究目的与内容	1
0.2 物理化学发展历史回顾与展望	2
0.3 物理化学的学科地位与社会作用	3
0.3.1 物理化学的主导地位	3
0.3.2 物理化学扩充了化学领地并促进相关学科发展	4
0.3.3 物理化学与经济繁荣及国计民生密切相关	5
0.4 物理化学培养化学人才的特色	5
0.5 物理化学的研究方法	6
0.6 教与学的方法	7
参考文献	9
第 1 章 热力学第零定律与物态方程	10
1.1 热力学基本术语概念	11
1.1.1 系统(体系)和环境	11
1.1.2 系统的宏观(热力学)性质	11
1.1.3 相及单相系统与多相系统	12
1.1.4 状态和状态函数及其数学特征	12
1.1.5 热力学平衡态	14
1.1.6 过程与途径	15
1.2 热力学第零定律与温度	17
1.2.1 热平衡定律与热力学第零定律	17
1.2.2 摄氏温标	18
1.2.3 理想气体温标	19
1.2.4 几种常用温度计	20
1.3 理想气体状态方程式	21



1.3.1 理想气体方程式	21
1.3.2 理想气体混合物	26
1.4 实际气体及其液化和临界状态	28
1.4.1 实际气体与理想气体的偏差	28
1.4.2 分子间力	30
1.4.3 气体的液化和临界状态	31
1.5 实际气体状态方程式	33
1.5.1 范德华方程式	33
1.5.2 其他状态方程式	37
1.6 对比态与压缩因子图	40
1.6.1 对比态与对比方程	40
1.6.2 对应态原理	41
1.6.3 压缩因子图	42
1.7 体积膨胀系数和压缩系数	44
参考文献	45
思考与练习	46
第2章 热力学第一定律	50
2.1 热力学第一定律	52
2.1.1 热力学第一定律内容的各种表达形式	52
2.1.2 热力学能	54
2.1.3 热力学第一定律的数学表达形式	55
2.2 功与可逆过程	56
2.2.1 膨胀功	56
2.2.2 平衡过程(准静态过程)	59
2.2.3 可逆过程和最大功	60
2.3 热容	62
2.3.1 热容	62
2.3.2 等容热容与等压热容	63
2.3.3 C_p 与 C_v 的差值及其与力学响应函数之关系	64
2.3.4 热容随温度变化关系	67
2.4 理想气体的热力学性质	69
2.4.1 理想气体的热力学能	69
2.4.2 理想气体的焓	71

2.4.3 理想气体的等温过程与绝热过程	71
2.5 焦耳—汤姆生效应	77
2.5.1 节流膨胀实验(多孔塞实验)	77
2.5.2 焦耳—汤姆生系数(μ_{J-T})	79
2.5.3 气体的制冷液化	81
2.6 热化学	82
2.6.1 化学反应方程式与反应进度	82
2.6.2 等压热效应与等容热效应	83
2.6.3 热化学方程式与热力学标准态	86
2.6.4 盖斯定律	87
2.7 过程热计算与摩尔焓变	88
2.7.1 标准摩尔相变焓	88
2.7.2 标准摩尔生成焓(变)	90
2.7.3 键焓法估算生成焓	93
2.7.4 标准摩尔燃烧焓	96
2.7.5 摩尔溶解焓与摩尔稀释焓	98
2.7.6 溶液中离子的标准摩尔生成焓	100
* 2.7.7 量热学与热量计简介	101
2.8 过程热与温度、压力的关系	102
2.8.0 一般公式	102
2.8.1 摩尔反应焓(变)随温度变化	102
2.8.2 摩尔相变焓随温度变化	105
2.8.3 摩尔相变焓随压力变化	108
2.9 绝热反应—非等温反应	108
* 2.10 自蔓燃合成的绝热温度	111
* 2.11 稳流过程的热力学第一定律	111
2.11.1 稳流过程的特点	111
2.11.2 稳流过程热力学第一定律的数学表示式	112
参考文献	113
思考与练习	113
第3章 热力学第二定律	122
3.1 自然界过程的方向和限度	123
3.1.1 自发过程的定义与本质	124

3.1.2 自发过程的共同特征	124
3.2 热力学第二定律	126
3.2.1 热机效率	126
3.2.2 热力学第二定律的两种经典表述及其等效性	127
3.3 卡诺循环与卡诺定理	129
3.3.1 理想气体的卡诺循环	129
3.3.2 卡诺定理及其推论	131
3.4 熵及熵增加原理	133
3.4.1 热温商	133
3.4.2 可逆循环的热温商	133
3.4.3 热力学函数——熵(S)	135
3.4.4 克劳修斯不等式与熵增加定理	136
* 3.4.5 熵函数的另一种引入法	139
3.5 熵变计算	142
3.5.1 体系熵随温度及体积变化的关系	142
3.5.2 体系熵随温度及压力变化的关系	143
3.5.3 理想气体的熵变	144
3.5.4 理想气体的混合熵	146
3.5.5 固体和液体的熵变	148
3.5.6 不可逆过程和环境的熵变计算举例	148
3.5.7 温—熵(T-S)图	152
3.5.8 熵增加与能量“退化”	152
3.6 热力学第二定律的统计意义	153
3.6.1 热力学概率与第二定律	153
3.6.2 熵与热力学概率——Boltzmann 关系	156
3.6.3 影响熵的因素	157
3.6.4 熵的补偿原理	158
3.7 热力学第三定律与规定熵	160
3.7.1 热力学第三定律	160
3.7.2 规定熵和标准摩尔熵	161
3.8 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	163
3.8.1 第一定律和第二定律的联合公式	163
3.8.2 亥姆霍兹函数 A 及其减少原理判据	164
3.8.3 吉布斯函数 G 及其减少原理判据	166

3.8.4 小结	167
3.9 热力学基本关系式	169
3.10 亥姆霍兹函数 A 和吉布斯函数 G 的有关性质	172
3.10.1 亥姆霍兹函数 A 的性质及 ΔA 求算	172
3.10.2 吉布斯函数 G 的性质及 ΔG 求算	173
3.11 均相系热力学量之间的关系	177
3.11.1 特性函数	177
3.11.2 均相系热力学量之间的关系	178
* 3.12 非平衡态热力学基本概念	182
3.12.1 熵与信息	182
3.12.2 非平衡态热力学的耗散结构	186
参考文献	192
思考与练习	193

第 4 章 多组分体系的热力学

4.1 化学势	202
4.1.1 化学势与组成可变体系的热力学基本方程	202
4.1.2 物质平衡判据	206
4.2 偏摩尔量	207
4.2.1 偏摩尔量	207
4.2.2 偏摩尔量的性质	208
4.2.3 偏摩尔量间的关系	210
4.2.4 偏摩尔量微商相关性	211
4.2.5 偏摩尔量的测定方法	212
4.2.6 多组分体系的 Maxwell 关系式和特性函数	214
4.3 理想气体的化学势	217
4.3.1 纯理想气体的化学势等温式及热力学性质	217
4.3.2 理想气体混合物某组分的化学势等温式及热力学性质	218
4.4 实际气体的化学势与逸度	223
4.4.1 实际气体化学势等温式与逸度	223
4.4.2 纯气体逸度和逸度系数的计算方法	224
4.4.3 实际气体的标准态	229
4.5 理想液态混合物和理想稀溶液	230
4.5.1 拉乌尔定律与亨利定律——两个经验规律	230



4.5.2 理想液态混合物	234
4.5.3 理想稀溶液	237
4.6 稀溶液的依数性	243
4.6.1 蒸气压降低	243
4.6.2 凝固点降低	244
4.6.3 沸点上升	247
4.6.4 渗透压	248
* 4.6.5 稀溶液的分配定律	251
4.7 非理想溶液活度与化学势	253
4.7.1 非理想溶液中溶剂和溶质的活度与化学势等温式	253
4.7.2 活度测定及求算	256
4.7.3 溶剂的渗透系数	261
4.7.4 超额函数	262
参考文献	264
思考与练习	265
第5章 相平衡及相图	274
5.1 相律	275
5.1.1 基本术语——相、组分和自由度	275
5.1.2 相律	279
5.2 单组分系统的相平衡及相图	282
5.2.1 单组分系统相律依据与图像特征	282
5.2.2 典型相图举例	282
5.2.3 克拉贝龙—克劳修斯(Clapeyron-Clausius)方程	289
* 5.2.4 克拉贝龙方程的另一种导出法	294
* 5.2.5 相变焓的 Planck 方程	295
5.2.6 外压对蒸气压的影响	296
5.2.7 相变的类型	297
5.3 二组分系统的气—液平衡	299
5.3.1 完全互溶双液系统	299
5.3.2 部分互溶与完全不互溶的双液系统	310
5.4 二组分系统的固—液平衡	316
5.4.1 形成低共熔物的固相不互溶系统	316
5.4.2 形成化合物的固相不互溶系统	324

5.4.3	固相完全互溶系统	327
5.4.4	固相部分互溶系统	329
5.4.5	二组分系统相图的演变与组合	330
5.5	二组分系统的气—固平衡	332
5.5.1	压力—温度($p-T$)相图	332
5.5.2	压力—组成图($p-w$)	333
5.6	三组分系统相平衡	335
5.6.1	三组分系统组成表示法——等边三角形坐标系	335
5.6.2	三组分系统的液—液平衡相图	337
5.6.3	三组分系统的固—液平衡相图	342
5.6.4	具有最低共熔点的三组分系统相图	345
	参考文献	346
	思考与练习	347
第 6 章	化学平衡热力学	356
6.1	化学反应的方向与限度	357
6.1.1	化学平衡应当解决的问题	357
6.1.2	化学反应体系的热力学基本方程及化学反应亲合势	358
6.1.3	偏摩尔反应量	360
6.1.4	化学反应的方向判据及平衡稳定条件	361
6.1.5	化学反应等温方程式与化学平衡等温式	367
6.2	理想体系的化学平衡	369
6.2.1	理想气体反应	369
6.2.2	理想溶液及稀溶液中的化学反应	370
6.2.3	多相化学反应	371
6.3	平衡常数的求算	372
6.3.1	平衡常数的实验测定	373
6.3.2	由热力学函数求算平衡常数	376
6.4	化学反应的摩尔反应吉布斯函数求算式	380
6.4.1	化学反应的 $\Delta_r G_m$ 求算式	380
6.4.2	反应的 Gibbs 自由能改变量	381
6.5	实际体系的化学平衡	383
* 6.5.1	真实气体反应	384
* 6.5.2	溶液反应	387

6.6 温度对化学平衡的影响	389
6.6.1 范特荷甫等压方程	389
6.6.2 转折温度的计算	393
6.7 其他因素对化学平衡的影响	394
6.7.1 浓度(或气相分压)的影响	394
6.7.2 压力(总压)的影响	394
6.7.3 惰性气体存在的影响	397
6.7.4 物料配比的影响	398
6.8 多种化学反应同时平衡	399
6.8.1 同时反应与独立反应	399
6.8.2 同时(反应)平衡组成的计算	400
6.9 生化标准态的摩尔反应吉布斯函数变	401
6.9.1 生物化学中的标准态	401
6.9.2 生化标准态的摩尔反应 Gibbs 函数变	402
6.10 平衡态唯象热力学的方法论	404
参考文献	406
思考与练习	406
第7章 统计热力学基础	416
7.1 统计热力学研究的内容与方法	417
7.1.1 统计热力学的研究对象与目的任务	417
7.1.2 统计热力学的研究方法	418
7.1.3 不同统计方法的特点	418
7.1.4 统计体系的分类	419
7.2 粒子运动状态的经典力学描述和量子力学描述	420
7.2.1 粒子运动状态的经典力学描述	420
7.2.2 粒子运动状态的量子力学描述	421
7.2.3 系统微观运动状态的描述	421
7.2.4 平衡态统计力学的基本假设	422
7.3 最概然分布与平衡分布	423
7.3.1 粒子的量子态与体系的量子态	423
7.3.2 能级分布与微观状态	424
7.3.3 分布的微态数 W_D 与体系的总微态数 Ω	424
7.3.4 分布的概率与 W_D 计算	425

7.3.5 最概然分布与平衡分布及其关系	428
7.4 波尔兹曼分布律与粒子配分函数	428
7.4.1 波尔兹曼分布律的推导	428
7.4.2 粒子配分函数 q 的含义	432
7.5 配分函数和热力学性质的关系	433
7.5.1 摩尔配分函数 (Q)	433
7.5.2 可分辨独立粒子体系之配分函数与热力学函数间关系	435
7.5.3 不可分辨独立粒子体系之配分函数与热力学函数间关系	439
7.6 配分函数的求算	441
7.6.1 配分函数的析因子性质	441
7.6.2 平动配分函数	442
7.6.3 转动配分函数	444
7.6.4 振动配分函数	447
7.6.5 电子配分函数	450
7.6.6 核配分函数	450
7.7 统计热力学应用一——气体	451
7.7.1 单原子气体	451
7.7.2 双原子及线性多原子气体	453
7.7.3 非线性多原子气体	456
7.8 统计热力学应用二——原子晶体的热容	457
7.8.1 晶体热容实验事实	457
7.8.2 爱因斯坦晶体模型	458
7.8.3 德拜晶体模型	459
7.9 统计热力学应用三——理想气体反应的平衡常数	460
7.9.1 由配分函数直接估算平衡常数	460
7.9.2 标准摩尔 Gibbs 自由能函数和标准摩尔焓函数	465
7.10 统计热力学应用四——热力学定律的统计诠释	468
7.10.1 热力学第一定律——热力学能、功、热	468
7.10.2 熵和热力学第二定律	469
7.10.3 热力学第三定律	471
* 7.11 玻色—爱因斯坦和费米—狄拉克的统计方法	472
7.11.1 波尔兹曼统计的缺陷与发展	472
7.11.2 玻色—爱因斯坦统计	472
7.11.3 费米—狄拉克统计	474

7.11.4 三种统计方法比较	475
* 7.12 系综原理简介	476
7.12.1 为什么要提出系综(Ensemble)	476
7.12.2 什么叫做系综	476
7.12.3 系综平均与系综分类	477
7.12.4 正则系综方法	477
参考文献	478
思考与练习	479
思考题、练习题参考答案	484
附录 1 主要物理量及符号	492
附录 2 物理常量和换算因子	494
附录 3 热力学数据表	495
附录 4 一些物质的相变温度和标准相变熵	512
附录 5 拉格朗日(Lagrange)待定系数法	513

第0章

绪论

教学目标

1. 明确物理化学整体课程的学习目标；
2. 明确物理化学学科各主要分支及其应用的主要内容与基础要求；
3. 掌握自然科学一般的研究方法与物理化学学科独特的研究方法；
4. 熟悉物理化学课程的学习向导与行之有效的教学方法。

教学内容

1. 物理化学学科的基本内容
2. 物理化学学科的研究方法
3. 物理化学课程的教学方法

重点难点

1. 物理化学课程的基本内容
2. 物理化学学科的研究方法
3. 物理化学课程教与学的特殊方法

建议学时——1学时

0.1 物理化学的研究目的与内容

物理化学是化学学科的一个重要分支。它是以前物理学思想和实验手段并借助数学学科来研究化学体系最一般的宏观、微观的规律和理论。物理化学为探讨和解决三个方面的问题，形成相应的分支学科。

其一，为解决化学变化方向和限度问题，或者说是探究有关化学各类平衡问题，建立“化学热力学”。后来为了弥补其不过问体系微观行为的局限，又产生了“统计热力学”。

其二,为解决化学反应变化的速度和历程问题,建立“化学动力学”。其三,为探究物质结构与性能关系,研究分子结构和化学键,建立“结构化学”和“量子化学”。可以说,这是物理化学的四大分支学科,也是物理化学理论体系的四大支柱。世界著名物理化学家 P. W. Atkins 在他编著的《物理化学》中,还特地将此理论体系归并为“平衡、结构、变化”三个部分,以明示学科的本征内涵。

物理化学在其发展过程中,为探索其特殊现象与特殊规律,又相继形成诸如“热化学、电化学、光化学、催化化学及胶体化学”等,均视为分门物理化学,但它们都是以物理化学四大理论支柱为基础。随着科学技术的高度发展,学科间渗透日渐频繁,学科界限变得模糊,又突出一些新的学科,诸如“分子反应动力学”、“激光化学”等。

0.2 物理化学发展历史回顾与展望

从 18 世纪中叶俄国科学家罗蒙诺索夫(1711—1765)最早使用“物理化学”这一术语开始直到 19 世纪中叶,随着现代工业的发展及化学知识的长期积累,物理化学已胎动于化学母腹之中,而自 1887 年德文《物理化学杂志》创刊,并刊载几篇著名的物理化学论文,才正式宣告了“物理化学”学科的诞生。此后在一个多世纪充满神奇斑斓的发展进程中,物理化学相继树起了三个里程碑。

其一,自 1887 年至 20 世纪 20 年代,物理化学是以化学热力学的成熟和宏观化学反应速率的建立为特征,它主要借助物理学中的力学、热学及气体分子运动论来解决化学平衡和化学反应速率问题。这虽是它在宏观层面上的最初阶段研究,但毕竟迈出了难能可贵、展现曙光的一步。

其二,自 20 世纪 20 年代至 60 年代,随着原子结构和量子理论的建立,物理化学进入物质微观结构及化学变化微观规律的探索阶段,期间提出了化学键理论,测定了大量化学物质的微观结构,还提出了电解质与非电解质溶液的微观结构模型、燃烧爆炸的链式反应机理及一些催化反应机理、电极过程氢超电势理论等,物理化学开始进入分子水平的研究,这一时期的量子化学与结构化学成了化学的带头学科,为整个化学学科奠定了坚实的理论基础。

其三,从 20 世纪 60 年代至今,科学技术的巨大进展,如计算机、各种波谱、电子技术、超真空及激光技术等不断更新,极大地促进了物理化学向深度和广度发展;其特点是研究工作由稳态、基态向瞬态、激发态迈进,由单一分子的结构和行为向研究分子间的相互作用细节深入,由化学体系扩大到生物化学体系及远离平衡态的耗散结构等等。交叉分子束实验技术的新成就、红外发射光谱方法的发展、表面增强激光拉曼光谱等大量波谱学的进展,使物理化学得以观察固体表面状态和原子排列结构及表面客体分子间反应的实际过程。随着对固体表面构效关系认识的深入,人们已能为固体表面“整容”,使得催化从技艺性走向科学

