

高等学校教学参考书

# 物理化学简明教程

(第二版)

上

印永嘉 李大珍 编

高等教育出版社

## 内 容 简 介

本书上册是1965年出版的。这次参照1980年理科化学教材编审委员会扩大会议所审定的综合大学和高等师范院校化学专业的《物理化学教学大纲》要求进行了修订,对原有内容作了补充与调整,下册1980年已修订出版。

上册内容有气体、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、多相平衡、统计热力学初步五章。为便于学生巩固所学的概念和提高解题能力,书中编入较多的例题和习题;应读者要求,对习题附了答案。

本书可作为综合大学及高等师范院校化学专业的教学参考书,亦可作为高等工科院校学习物理化学时参考。1982年定为师范专科学校(三年制)物理化学课程的试用教材。

高等学校教学参考书

### 物理化学简明教程

(第二版)

上 册

印永嘉 李大珍 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京朝阳区京辉印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 12.5 字数 300,000

1965年12月第1版 1985年5月第2版 1985年5月第1次印刷

印数 00,001—25,800

书号 13010·01016 定价 2.85元

印永嘉  
李大珍  
编

7911240/30

## 上册修订说明

本书的初版,上册是在1965年出版的,下册由于“文革”而未能及时出版,直到1979年才对下册的书稿进行了修订,于1980年出版。由于上册长期以来未能修订,因此上、下册一直没有配套,给读者造成不便,这是编者应该表示歉意的。

本书的下册,基本上符合1980年化学教材编审委员会扩大会议所拟定的综合大学和高等师范院校化学专业的《物理化学教学大纲》要求,因此,这次修订只考虑了上册部分。这样,与1980年修订的下册就可配成一套,供对本书感兴趣的读者使用。

这次修订的上册,与初版比较,主要是增加了“气体”和“统计热力学初步”两部分。气体的大部分内容是属于复习性的,因此放在绪论的后面。是否需要讲授视各校具体情况而定。另外,将“溶液”这一章撤销,而将有关的内容并入第二章和第四章,其他一、二、三章都适当增加了部分内容,并对部分章节作了相应的改写;第四章则基本保持原状。至于单位则基本上改成国际单位制(SI),与下册相一致。

这次修订是由印永嘉(山东大学)和李大珍(北京师范大学)合作进行的,关于统计热力学初步这一章是在董玉林、奚正楷同志(山东大学)所编讲义的基础上改写而成的,书中的插图是由舒延凌同志(山东大学)绘制的,习题答案则是由李大珍和奚正楷二同志演算的。

关心此书修订工作的编委和有关同志,建议我们在修订中仍要保持“简明”的特色。我们从主观上是力求保持原书的风格,至

于是否做到了这一点，有待读者来作评论。我们在这里向所有关心和帮助本书修订的同志表示感谢，同时希望读者能继续对本书提出意见，以利将来的再版修订。

印永嘉、李大珍

1984年6月

## 序(第一版)

近几年来,物理化学方面的教材情况比过去已经有了较大的改善,但一般说来,内容往往偏多、偏深,这常常是导致学生在学习过程中负担过重的一个原因,而适合学生水平的简明教程目前还是相当缺乏。因此,编者根据1964年5月高等教育部召开的化学专业教材编审委员会扩大会议的精神以及这次会议修订的综合性大学化学专业《物理化学教学大纲(初稿)》,编写了这本简明教程。

本书除绪论外,共分热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、化学平衡、相律和多相平衡、电化学、表面现象和胶体化学、化学动力学等八章,适用学时约为100学时左右。物质结构部分另有专门课程讲授,故未包括在本书范围之内。考虑到学生在学习物理化学过程中往往感到解题比较困难,所以在本书中编入了一部分例题和习题,以便巩固所学的概念和提高解题的能力。书中带有“\*”号的部分属于可讲可不讲的内容。

在编写本书的过程中,编者深深感到这本书已经远远不能适应当前教育革命和教学改革的要求;特别在联系生产实际方面,虽然编者作了一些努力,但由于没有经过详细的调查研究,感性材料比较缺乏,这是本书存在的一个主要问题;另外由于编者的水平有限,不论在观点和内容方面,错误在所难免,希望使用本书的教师和广大同学能提出宝贵意见,以便今后改正。

在编写本书时,承徐国宪教授(山东大学)详细审阅;后来,又经杨文治(北京大学)、田昭武(厦门大学)、朱京(复旦大学)、龚舫荪(四川大学)、林俊藩(南京大学)、童有勇(吉林大学)、林森树(中山大学)等同志集体审稿,提出了许多宝贵意见;同时,还得到

教研室内郑华淞、李振澄、顾月姝及李干佐等同志的许多帮助，一  
并在此致谢。

编者

1965年9月

# 上册目录

绪论	1
§ 0.1 物理化学的研究对象及其重要意义	1
§ 0.2 物理化学的研究方法	3
* § 0.3 理想气体状态方程	5
* § 0.4 混合理想气体	11
* § 0.5 实际气体的范德华方程式	15
* § 0.6 气体的液化与临界状态	21
* § 0.7 对比状态原理和压缩因子图	26
第一章 热力学第一定律	35
(一) 热力学概论	35
§ 1.1 热力学的研究对象	35
§ 1.2 几个基本概念	36
(二) 热力学第一定律	40
§ 1.3 能量守恒——热力学第一定律	40
§ 1.4 体积功	44
§ 1.5 恒容及恒压下的热	51
§ 1.6 理想气体的内能和焓	53
§ 1.7 热容量	56
§ 1.8 理想气体的绝热过程	62
* § 1.9 实际气体的节流膨胀	68
(三) 热化学	74
§ 1.10 化学反应的热效应	74
§ 1.11 盖斯定律	80
§ 1.12 生成热及燃烧热	82
* § 1.13 由键焓估算反应热	87
* § 1.14 溶解热及稀释热	92
§ 1.15 反应热与温度的关系——基尔戈夫方程	95

<b>第二章 热力学第二定律</b> .....	104
§ 2.1 自发过程的共同特征.....	105
§ 2.2 热力学第二定律的经典表述.....	107
§ 2.3 卡诺循环与卡诺定理.....	108
§ 2.4 熵的概念.....	115
§ 2.5 熵变的计算及其应用.....	120
§ 2.6 熵的物理意义及绝对熵的计算.....	128
§ 2.7 功函与自由能.....	136
§ 2.8 判断过程方向及平衡条件的总结.....	139
§ 2.9 热力学函数的一些重要关系式.....	140
§ 2.10 $\Delta G$ 的计算.....	146
§ 2.11 多种物质可变组成体系的热力学——偏摩尔数量和化学位.....	154
§ 2.12 气体物质的化学位.....	161
§ 2.13 非电解质溶液中物质的化学位.....	168
§ 2.14 化学位应用的举例——稀溶液的依数性.....	179
<b>第三章 化学平衡</b> .....	189
§ 3.1 化学反应的方向和限度.....	190
§ 3.2 平衡常数的表达式.....	198
§ 3.3 气相反应的平衡计算示例.....	202
§ 3.4 液相反应的平衡计算示例.....	214
§ 3.5 复相反应的平衡计算示例.....	215
§ 3.6 反应的标准自由能变化和化合物的标准生成自由能.....	220
§ 3.7 温度对平衡常数的影响.....	229
<b>第四章 多相平衡</b> .....	237
§ 4.1 相律.....	237
(一) 单组分体系.....	244
§ 4.2 克劳修斯-克拉佩龙方程.....	245
§ 4.3 水的相图.....	250
(二) 二组分体系.....	252
§ 4.4 完全互溶的双液体系.....	253
(1) 蒸气压-组成图    (2) 沸点-组成图    (3) 杠杆规则    (4) 分馏原理	

§ 4.5 部分互溶的双液体系	266
§ 4.6 完全不互溶的双液体系	269
(1) 完全不互溶双液系的饱和蒸气压与沸点	
(2) 水蒸气蒸馏	
§ 4.7 简单低共熔混合物的固-液体系	271
(1) 水-盐体系相图	
(2) 热分析法绘制相图	
§ 4.8 有化合物生成的固-液体系	279
(1) 有稳定化合物生成的体系	
(2) 有不稳定化合物生成的体系	
* § 4.9 有固溶体生成的固-液体系	285
(1) 固相完全互溶体系的相图	
(2) 固相部分互溶体系的相图	
(3) 区域熔炼	
(三) 三组分体系	291
* § 4.10 三角坐标图组成表示法	292
* § 4.11 二盐-水体系	293
* § 4.12 部分互溶的三组分体系	297
<b>第五章 统计热力学初步</b>	<b>303</b>
§ 5.1 引言	303
(1) 统计热力学的研究对象和方法	
(2) 统计体系的分类	
(3) 统计热力学的基本假设	
(4) 粒子体系的分布及其微观状态数	
(5) 斯特林公式	
(6) 拉格朗日未定因子法求极值	
§ 5.2 马克斯韦-玻兹曼统计	315
(1) 所研究体系的性质	
(2) 玻兹曼定理	
(3) 最可几分布	
(4) 最可几分布的微观状态数与体系总微观状态数的关系	
(5) $\beta$ 值的推导	
§ 5.3 分子配分函数	324
(1) 分子配分函数的物理意义	
(2) 分子配分函数与热力学函数的关系	
(3) 能量标度零点的选择	
(4) 能量标度零点对热力学量的影响	
(5) 分子配分函数的析因子性质	
§ 5.4 分子各配分函数的求算	333
(1) 平动配分函数	
(2) 转动配分函数	
(3) 振动配分函数	
(4) 电子配分函数和核配分函数	
(5) 分子的全配分函数	
§ 5.5 热容量	346
(1) 能量均分原理	
(2) 气体热容的统计力学计算	
(3) 原子晶体的热容及其理论	
§ 5.6 理想气体反应的平衡常数	356

- (1) 反应体系的公共能量标度      (2) 平衡常数的统计热力学表达式  
 (3)  $\Delta U^\circ$  的求算      (4) 由分子配分函数求算平衡常数  
 (5) 由表册法求算平衡常数

<b>附录</b> .....	368
I. 某些单质、化合物的热容、标准生成热、标准生成自由能及标准熵.....	368
II. 某些有机化合物在标准状态下的燃烧热 (298K).....	380
III. 不同能量单位的换算关系 .....	382
IV. 一些元素及无机、有机化合物的列表自由能函数 - $(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ 及相对焓 $(H_{298}^\circ - H_0^\circ)$ .....	383
V. 国际原子量表.....	385
VI. 常用数学公式 .....	387

# 绪 论

## §0.1 物理化学的研究对象及其重要意义

辩证唯物论告诉我们，“科学研究的区分，就是根据科学对象所具有的特殊的矛盾性。因此，对于某一现象的领域所特有的某一种矛盾的研究，就构成某一门科学的对象”。<sup>①</sup>物理化学的研究对象就是根据化学现象中的某种特殊矛盾来确定的。

任何一化学反应总是与各种物理过程相联系着的。例如发生一化学反应时，总是有热量的吸收或放出；蓄电池中电极和溶液之间进行的化学反应是电流产生的原因；光照射照相底片所引起的化学反应可使图像显示出来；二原子分子中两个原子之间的振动强度增加将减弱原子之间的键力，当振动强度超过一定的界限时，此分子就分解——亦即发生化学反应；两种物质之间的化学反应，一定要经过这两种物质的分子之间的碰撞方能发生等等。这样的例子还可举出很多很多。在所有这些情况下，物理现象和化学现象总是紧密地联系着的。所以，物理化学就是从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手，以便找出化学运动中最具有普遍性的基本规律的一门科学。

研究物理化学的目的，是为了解决生产实践和科学实验向化学提出的理论问题，从而使化学能更好地为生产实践服务。那末生产实践和科学实验不断地向化学提出了哪些理论问题呢？大体说来，主要有以下三个方面的问题：

---

① 《毛泽东选集》第一卷，人民出版社，1952年版，第297页。

(1) 化学反应的方向和限度问题。在指定的条件下一个化学反应能不能自动进行,向什么方向进行,进行到什么程度为止,外界条件对反应的方向和平衡的位置有什么影响等等。这些问题的研究,属于物理化学的一个分支,叫做化学热力学。

(2) 化学反应进行的速度和机理问题。一化学反应的速度有多快,反应究竟是如何进行的(即反应的机理),外界条件(如浓度、温度、催化剂等)对反应速度有何影响,如何能控制反应进行的速度。这些问题的研究,属于物理化学的另一个分支,叫做化学动力学。

(3) 物质的性质与其结构之间的关系问题。现代生产和科学技术的发展,不断向化学提出要求,要求化学能提供各种具有特殊性能(如耐高温、耐低温、耐高压、耐腐蚀等)的材料。如何能根据物质结构的知识,在合成人们所需性能的新材料方面提供方向和线索;另外要了解化学热力学和动力学的本质问题,亦必须了解物质的内部结构。这些问题的研究就是物理化学的另一个分支——物质结构的任务。

显然,上述这些问题的研究和解决具有重要的意义,它是实现新的工艺过程和改进旧的工艺过程的定量基础。物理化学的研究成果,对现代基本化学工业,如接触法制备硫酸、氨的合成和氧化、以及其他许多重要化学工业的整个生产过程的建立,起了重要的作用。在基本有机合成工业、石油化学工业、化学纤维工业、合成橡胶工业及其他国民经济部门(如冶金工业、建筑材料的生产、以至农业和制药工业等)中,物理化学研究的重要性正在日益增长。应当着重指出,生产实际问题往往是比较复杂的,一个问题的解决,常常需要综合运用物理、化学以及其他科学部门的各项成就,过分渲染物理化学重要性的做法是错误的。

物理化学与化学中的其他部门(如无机化学、分析化学、有机

化学等)之间有着密切的联系。无机化学、分析化学、有机化学等各有自己特殊的研究对象,但物理化学则着重研究更具有普遍性的、更本质的化学运动的内在规律性。物理化学研究的基本问题亦正是其他化学部门最关心的问题。现代无机化学、分析化学和有机化学在解决具体的问题时,在很大程度上常常需要利用物理化学的规律性和方法;而物理化学所研究的具体对象则不是无机物就是有机物。由此看来,物理化学与无机化学、分析化学、有机化学等的关系是十分密切的。

## §0.2 物理化学的研究方法

物理化学既然是自然科学中一个独立的分支,那末一般的科学研究方法对物理化学当然也是完全适用的,物理化学的发展历史证明,物理化学的发展是完全符合“实践—理论—实践”的认识过程的。

科学研究的方法,首先是观察客观现象,或者是在一定条件下重现自然现象(做实验),从大量的科学实验事实和生产实践的知识,总结出它的规律性,以一定的形式表达出来,这就是定律。这种定律还只是客观事物规律性的描述,这时还不能了解这种规律性的本质和内在原因。为了解释这种定律的内在原因,就需要根据已知的实验事实 and 实际知识,通过思维,提出假说,来说明这种规律性存在的原因;根据假说作逻辑性的推理,还可预测客观事物新的现象和规律,如果这种预测能为多方面的实践所证实,则这种假说就成为理论或学说。但随着人们实践范围的扩大以及人们认识客观世界工具的改进(即实验技术的改进),又会不断提出新的问题和观察到新的现象,当新的事实与旧有理论发生矛盾,不能为旧理论所解释时,则必须对旧理论加以修正,甚至抛弃旧理论而建立新的理论。这样,人们对客观世界的认识又深入一步。应当着

重指出,在整个认识过程中,实践是第一位的,辩证唯物论的认识论从来就“强调理论对于实践的依赖关系,理论的基础是实践,又反过来为实践服务。”“真理的标准只能是社会的实践”<sup>①</sup>。因此,在物理化学的研究中,应当充分重视实验的重要性。

物理化学的研究方法,除必须遵循一般的科学方法以外,由于研究对象的特殊性,还有其特殊的研究方法。对物理化学规律的理论上的理解是建立在理论物理方法的基础上的,这些方法是热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。在本课程中主要是应用热力学的方法,对统计力学方法亦作一些初步的介绍,至于量子力学方法则在结构化学这一课程中作介绍。

关于物理化学实验方面的研究,除经典的方法如研究反应随时间进行的规律,研究化学平衡的规律,以及各种宏观物理化学常数、微观参数和结构的测定以外,值得注意的是近一、二十年以来,物理化学的实验研究手段有了飞速的发展,例如已有可能对微量热效应进行直接测量,有可能对物质的空间结构进行确定,已有可能对  $10^{-12}$  秒范围内的快速过程进行研究,有可能对量子态之间的能量转移过程进行研究以及超精细光谱的研究……等等,而且计算机和电子技术的应用日益普遍。随着现代物理化学实验手段的发展,各种新的物理化学分支学科纷纷出现。本课程作为化学系的一门基础课,当然不可能对这些新发展一一介绍,但在学习本课程及其他课程的基础上,注意了解物理化学发展的新动态则是十分必要的。总之,科学发展到今天,理论和实验的关系已越来越密切,任何缺乏理论观点指导的实验研究必然是盲目的研究,而更多的是许多新的实验现象期待着新的理论来解释,因此,那种认为物理化学是理论性学科,因而轻视实验研究的任何倾向都是非

---

① 《毛泽东选集》第一卷,人民出版社,1952年版,第273页。

常有害的。

气体是人们在日常生活和生产实践中经常遇到的物质。在接触气体时所遇到的一个基本问题是如何计量它，因为对气体不可能象对液体和固体那样用秤量的方法去计量，而往往是通过测量其体积的方法进行计量。这就要求人们必须了解有关气体的体积  $V$  与温度  $T$ 、压力  $p$  以及摩尔数  $n$  之间的关系。这里所介绍的内容，一部分带有复习性质，一部分则是以后几章中需要用到的基本知识。

### \*§0.3 理想气体状态方程

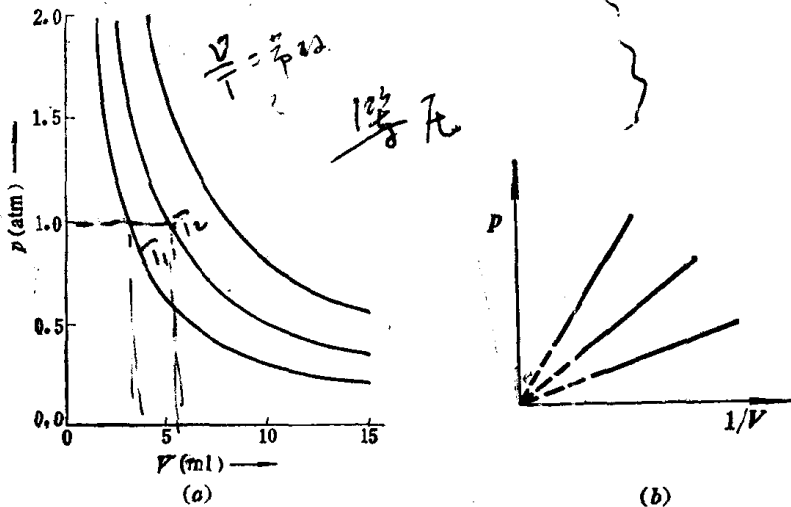
#### (1) 低压下气体的两个经验定律

早在 1662 年，波义尔 (R·Boyle) 就根据大量实验总结出了一条经验规律，称为波义尔定律，即“在一定温度下，一定量气体的体积与其压力成反比”。其数学表达形式为

$$V \propto 1/p$$

或

$$pV = \text{常数 } C_1 \quad (0.1)$$



显然,如果以  $p$  对  $V$  作图应为一双曲线,如图 0.1(a)所示;如果以  $p$  对  $1/V$  作图,则应为一通过原点的直线,如图 0.1(b)所示。应注意,波义尔定律只有在等温条件下对低压气体才能适用,故图中的曲线或直线称为气体的“等温线”。

1802 年,盖-吕萨克(Gay-Lussac)在实验的基础上总结出了另一条规律,称为盖-吕萨克定律,即“在一定压力条件下,一定量气体的体积与其绝对温度成正比”。

其数学表达形式为

$$V \propto T$$

或

$$V = \text{常数} \times T = C_2 T \quad (0.2)$$

显然,如果以  $V$  对  $T$  作图,应为一通过原点的直线,如图 0.2 所示。应注意,

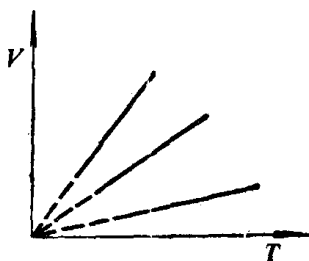


图 0.2

盖-吕萨克定律只有在等压条件下对低压气体才能适用,故图中的直线称为“等压线”。

由于当时历史条件的限制,上述两条经验规律都是在温度不太低、压力不太高的情况下总结出来的。以后人们发现,随着温度的降低与压力的升高,气体的行为与这两个定律将发生偏差,有的气体偏差大,有的气体偏差小,在一定温度之下,压力越高,偏差越大;压力越低,偏差越小。当压力趋近于零时,则所有气体尽管其化学成分不同,但均能严格遵守这两个定律。于是,人们就提出这样一种设想:如果有一种气体,在任何温度和压力下均能遵守这两个定律,这种气体就称为“理想气体”。尽管这种气体实际上不存在,但是它反映了一切气体在低压下行为的共性,对人们了解气体的基本规律是有指导意义的。所谓理想气体的理论模型是以下列两条基本假设为其基础的:

1. 分子本身没有体积,仅是一几何质点;

2. 分子之间除弹性碰撞外没有其他相互作用力。

在很低压力下, 气体分子相距足够远, 因此分子之间的相互作用力可忽略不计, 而分子本身的体积比之气体所占有的体积也可忽略不计, 故上述两条基本假设对一切气体均可适用。

## (2) 理想气体状态方程

将上述两条经验规律结合起来, 即可得到气体的  $p$ 、 $V$  与  $T$  之间的关系。现假设有一气体, 起始状态为  $(T_1, p_1, V_1)$ , 发生一任意变化其最终状态为  $(T_2, p_2, V_2)$ 。这时, 不论是波义尔定律或是盖-吕萨克定律均不能单独使用。如果以图 0.3 所示的另一种方式发生此同一变化, 即先在恒温条件下由  $(p_1, V_1)$  变到  $(p_2, V')$ , 这时

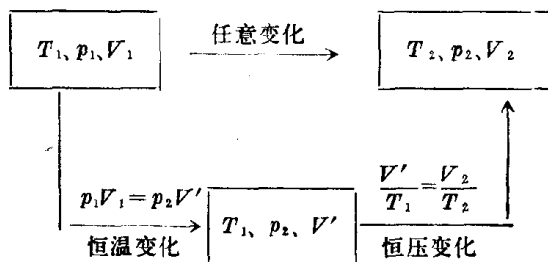


图 0.3

可用波义尔定律

$$p_1 V_1 = p_2 V'$$

然后在恒压条件下由  $(T_1, V')$  变到  $(T_2, V_2)$ , 这时可用盖-吕萨克定律

$$\frac{V'}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

合并上两公式即可得到

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

由于上述变化是任意的, 其最终状态可为  $(T_2, p_2, V_2)$ , 也可为  $(T_3,$