

物理化学 学习指导

物理化学学习指导

朱传征 主编

沈鹤柏 徐承天 姜继森

*

上海科学技术文献出版社出版发行

(上海市武康路2号)

全国新华书店经销

商务印书馆上海印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 15.5 字数 374,000

1991年3月第1版 1991年3月第1次印刷

印数, 1—3,000

ISBN 7-80513-716-1/O·51

定价: 7.90 元

《科技新书目》230-265

前 言

“物理化学”是化学系的一门重要基础课。初学者往往感到难学,解题时应变能力差,针对这一现象,我们根据多年的教学实践,对教与学两方面的规律进行了探索与总结,以帮助在读的大学生学好这一课程,同时也为报考研究生的同学提供复习资料。

本书首先对每章的知识点(包括基本公式)作总结归纳,并提纲挈领地叙述重要概念,特别对易混淆的概念,基本公式的适用范围作了明确的阐述,以利于读者进行知识的综合比较,逻辑推理,掌握内在联系。其次通过典型例题的分析,尤其是解题的讨论,找出规律,使读者对基本概念的理解、公式的适用范围等作较全面的升华;又通过一些例题的多种解法开阔读者的思路。最后由思考题、选择题、是非题、填充题、计算题组成的练习,作为自我检查,使读者举一反三,灵活运用所学知识,在认识上有一个飞跃。

本书由朱传征主编,参加编写的有:朱传征(第一,二,五,十章);沈鹤柏(第七章及附录);徐承天(第三,四,六章);姜继森(第八,九,十一章)。初稿完成后,由朱传征修改、通稿和定稿。

本书所用符号与单位,尽可能采用“中国国际单位制推行委员会”颁布的国家标准,但考虑到目前大多数教材、参考书的使用习惯,仍有保留地选用了非国际单位制的单位。

限于编者水平,书中不妥之处在所难免,敬请读者批评和指正。

编者 1990.5

目 录

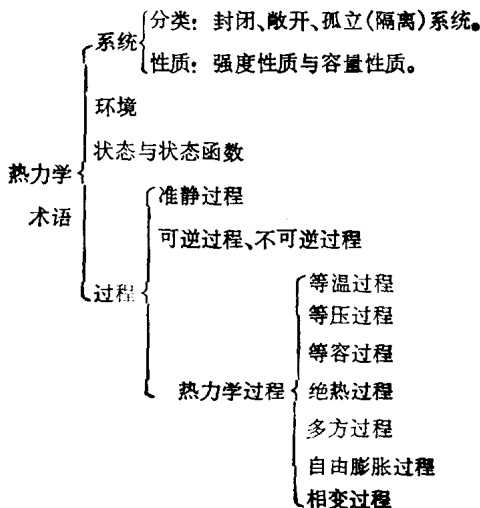
第一章	热力学第一定律	1
第二章	热力学第二定律	65
第三章	热力学在多组分体系中的应用	119
第四章	相平衡	158
第五章	化学平衡	195
第六章	电解质溶液	239
第七章	可逆电池的电动势与极化	273
第八章	表面现象	312
第九章	胶体化学	343
第十章	化学动力学	376
第十一章	统计热力学初步	445
习题答案		

第一章 热力学第一定律

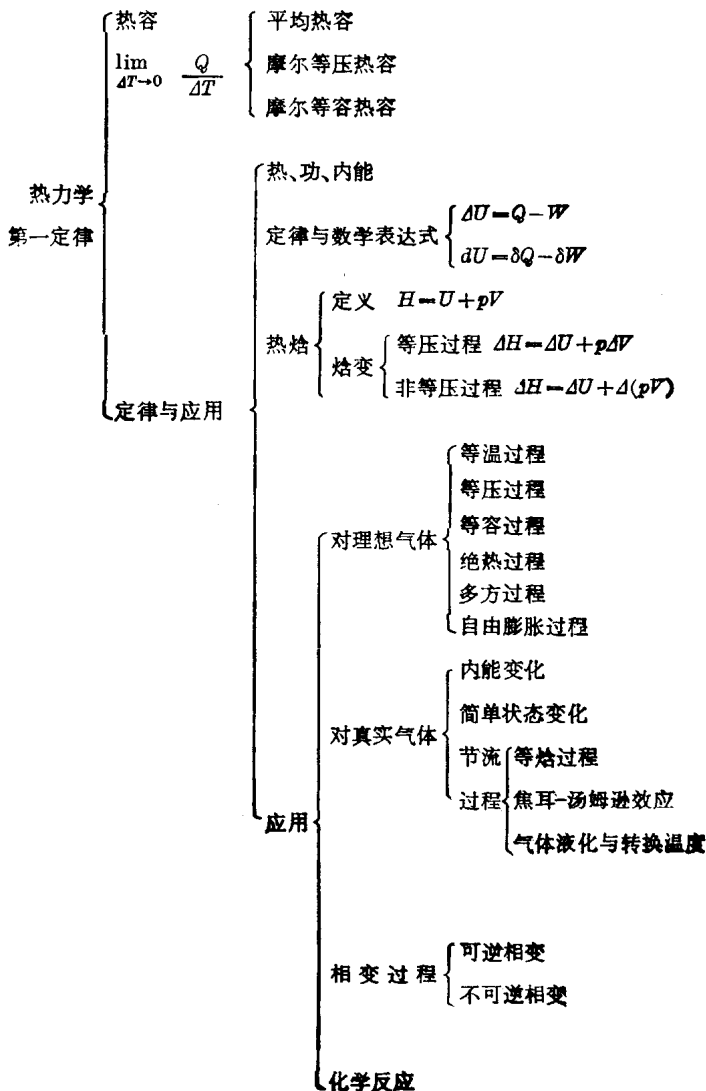
§1.1 主要内容

热力学第一定律本质上是能量守恒定律在热力学体系中的应用。讨论热力学第一定律必须引进热力学术语以及热、功、内能、焓等重要概念,通过热力学第一定律在理想气体、实际气体及热化学反应中的应用,加深理解这些基本概念,熟练掌握热力学处理问题的特点,并灵活运用热力学方法去解决实际问题。其主要内容由下列三大部分组成。

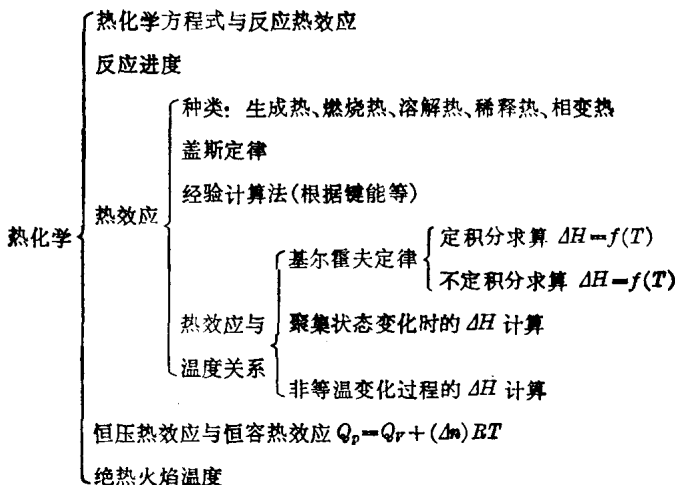
一、热力学术语



二、热力学第一定律



三、热化学



§1.2 重要概念

一、系统与环境

人们把物体群中所研究的对象划分出来, 确定其范围和界限, 这一作为研究对象的部分物体及其空间称为系统(或称体系、物系)。环境是系统以外且与系统密切相关的物质及其所在空间。需注意的是:

1. 系统与环境并无本质上的差别, 它们的划分是人为的, 它们的选取要为目的服务; 但一经确定, 在研究中就不能随意变更系统和环境的范围。例如, 焦耳的气体自由膨胀实验中 $W=0$ 的分析, 可以认为 $p_{\kappa}=0$ 所以 $W=p_{\kappa}\Delta V=0$, 也可认为 $\Delta V=0$, 同样得到 $W=p\Delta V=0$, 两者选择的系统是不同的。但是这一例子并不能认为系统选择不同, 总是可以得到相同的结

论(见 § 1-5 例 1)。

2. 系统与环境之间可以有实际界面存在,也可以没有实际界面存在,环境必是与系统有相互影响的有限部分,它们是“宏观”的系统与环境——既无统计涨落又非无限大的情况。

3. 根据系统与环境间相互影响,系统可分为三类:(1)敞开系统,(2)封闭系统,(3)孤立(或隔离)系统。事实上自然界中一切事物总是相互联系相互影响的,孤立系统是一种假想的系统,它只能在有限时间和空间内使用。

二、状态、状态性质与状态函数

系统里一切宏观性质(包括物理、化学性质)的综合称为状态。一个确定的系统具有一定的状态,描述系统状态的宏观物理量叫热力学性质或状态性质。状态性质是系统的属性,通常可用连续函数来表达,只是在系统内部的分界面处,状态性质才会发生突变。

1. 描述一个状态没有必要把所有性质都加以说明。描述一个系统的状态最少需几个状态性质作为独立变数,取决于系统的复杂程度(详见第四章相平衡)。

2. 依赖于其它状态变数的状态性质称为状态函数。它具有如下特点:(1)系统有确定的状态,状态函数就有定值;(2)系统始、终态确定,状态函数的改变有定值;(3)系统恢复到原来状态,状态函数恢复到原值。上述表明状态函数是单值、连续、可微函数。

3. 状态性质可分为广度性质(容量性质)和强度性质,前者特点是与系统的量有关,在一定条件下具有加和性,如质量、内能、熵……;而后者与系统的量无关,不具有加和性,其数值取决于系统自身的特性,如温度、压强、密度……广度性质与强度性质在一定条件下可以互相转换。

4. 不同书刊上的下述名词: 状态性质、热力学性质、状态变量、热力学函数、热力学独立变量、状态函数等, 本质上并无区别, 它们都是系统自身的属性, 只是讨论问题时对同一事物叙述的侧面不同而已。

三、可逆过程与不可逆过程

热力学可逆过程是状态变化中的一种理想过程, 一些重要的热力学函数变化值, 往往是借助于可逆过程才能求得, 当人们将实际过程与可逆过程作比较时, 可以判断实际过程不可逆性的大小。显然可逆过程与不可逆过程均是指“过程”, 而不是“状态”, 即使可逆的化学反应也不一定满足可逆过程的条件。可逆过程与不可逆过程的主要区别见下表。

可逆过程	不可逆过程
1. 作用于系统的力无限小, 即不平衡的力无限小, 系统无限接近平衡态	1. 作用力不是无限小, 而是有定值, 系统至少有时处于非平衡状态
2. 过程的速度无限缓慢, 所需时间无限长	2. 速度不是无限小, 而是有定值
3. 无任何摩擦阻力存在, 无任何能量耗散	3. 有阻力存在, 有能量耗散出现
4. 其逆过程能使系统与环境同时恢复原状态	4. 其逆过程不能使系统与环境同时恢复原状态
5. 实际不存在的理想过程	5. 实际的过程, 但在某种情况下可使之接近于极限的可逆过程。

此外, 可逆过程与循环过程也不相同, 可逆过程不一定是循环过程, 循环过程也不一定是可逆过程, 循环过程的始、终态一定相同, 但过程中的每一小步不一定都符合可逆过程要求, 只有当可逆过程的始终态相同时, 才会有可逆的循环过程, 如卡诺循环。

四、内能和焓

内能是系统内部物质所有能量的总和，但不包括系统作为一个整体的动能和位能。当系统经历一个热力学过程时，内能的各个组成部分并不一定都发生变化。内能有下列的基本特性：

1. 内能的绝对值无法确定，只能求得它在两个状态间的变化值。

2. 内能是系统的容量性质，与系统内物质的数量成正比。

3. 内能是状态函数，其值取决于系统的状态，一个状态只能有一个内能值；但并不排斥不同状态可能有相同的内能值。

4. 封闭系统内能的增量等于系统和环境交换的总能量。在无非体积功的等容过程中，内能的变化等于体系与环境交换的热量。

焓是为了解决实际问题而引入的一个物理量，定义 $H = U + pV$ ，焓不是能量，仅具有能量的量纲，它没有明确的物理意义。焓有下列一些特性：

1. 焓的绝对值无法求得，即使用配分函数求出的焓值也不是绝对值。

2. 焓是系统的容量性质，与系统内物质的数量成正比。

3. 焓是状态函数。对封闭单一系统若选 T, p 为独立变量，则可用下列任一方程表示： $H = f(T, p)$ ，

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp,$$

$$\Delta H = \int_1^2 dH, \quad \oint dH = 0。$$

4. 焓值不守恒，一个孤立系统 $\Delta U = 0$ ， ΔH 不一定等于零，

例如恒容绝热反应器中发生化学反应，只要系统内压力变化虽 $\Delta U=0$ ，但 $\Delta H \neq 0$ 。

5. 封闭系统不做非体积功的等压条件下， $\Delta H=Q_p$ ，该式可理解为焓变的物理意义。

五、热和功

热是系统与环境因温度差而进行交换或传递的能量，它是物质的大量微粒以无序运动的方式而传递的能量。除热量以外的其它各种能量传递的形式称功，它以有序运动的形式表现出来。

1. 热和功不是体系性质，也不是状态函数，而是系统与环境间能量传递过程中的物理量。热和功与过程有关，只有在过程进行中才有意义，一旦过程结束，就谈不上热和功的存在。这好比雨是下雨过程出现的现象，当雨落到河里后，我们再说“河水有多少雨”就没有意义了。

2. 热和功都只对封闭系统发生的过程才有明确的意义。而对既有能量交换又有物质交换的敞开系统而言，热和功的含义就不明确了。

3. 热和功都取代数值，习惯上以系统吸热 $Q>0$ ，系统放热 $Q<0$ ；系统对环境作功 $W>0$ ，环境对系统作功 $W<0$ 。

4. 虽然热和功的数值与途径有关，但是它们的代数和与途径无关，即一个过程能量传递的总量 $(Q-W)$ 在数值上等于内能的变化值。

5. 热和功须通过环境的变化表现出来。例如在一普通容器中发生燃烧反应，可以肯定 $Q<0$ ；若在绝热容器中进行，则系统与环境间并没有热量传递，因而 $Q=0$ ，但体积发生了变化，所以 $W \neq 0$ ；若在恒容的容器中，则体积功 $W=p\Delta V=0$ ，而 $Q \neq 0$ ，因而我们必须考察环境的具体变化，才能区别系统与环境间有

无能量传递, 及具体传递的形式是热还是功。同样, 体积功必须以环境是否得到功或失去功为准, 因而功总是以 $\delta W = p_{\text{外}} dV$ 或 $W = \sum_i p_{\text{外}, i} dV_i$ 表示。

六、多方过程

状态方程是指描述系统状态的宏观性质之间的定量关系式, 例如理想气体状态方程 $pV = nRT$ 。但是理想气体经历不同的过程会有不同的过程方程。如:

等温过程 ($dT = 0$): $pV = \text{常数}$

等容过程 ($dV = 0$): $pT^{-1} = \text{常数}$

等压过程 ($dp = 0$): $VT^{-1} = \text{常数}$

绝热可逆过程 ($dU = -pdV$): $pV^\gamma = \text{常数}$, $p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{常数}$, $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$, 这样, 上述四个过程方程可以统一用 $pV^n = \text{常数}$ 来表示, $\gamma \geq n \geq 1$, 凡是满足 $pV^n = \text{常数}$ 的过程就称为多方过程例如, $pV^n = \text{常数}$ 的式中:

$n = 1$ 时, 即为等温过程; $n = \gamma$ 时, 即为绝热可逆过程;

$n = 0$ 时, 即为等压过程; $n = \infty$ 时, 即为等容过程。

在热力学坐标系中一个点代表一个平衡态, 可逆过程是一段曲线或直线, 所以可逆过程不是平衡态, 同样可以说明过程方程并不是状态方程, 它是状态过程方程在特定条件下的结果。

七、绝热可逆过程与绝热不可逆过程

尽管它们都是绝热过程, 但是若从同一始态出发经绝热可逆和绝热不可逆过程时, 不可能到达相同的终态。那么绝热功为什么都可用 $W = -C_V(T_2 - T_1)$ 来表示, 是否违背功是过程量的概念?

首先, 绝热过程 $Q = 0$, 不论绝热可逆还是绝热不可逆总是成立的, 因而 $W = -\Delta U = -C_V(T_2 - T_1)$ (C_V 与温度无关), 绝热功等于体系内能的改变, 其数值只取决于系统的始终态, 而与

途径的可逆与否无关。其次,若从同一始态(T_1 温度)出发经绝热可逆与绝热不可逆不可能到达同一终态(T_2 温度),例如绝热膨胀到达同一体积,绝热可逆的膨胀达到的温度 T_2 比绝热不可逆膨胀达到的温度 T'_2 来得低。这正说明功与过程有关,是一个过程量。而 $W = \frac{1}{1-\gamma} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$ 也适合于绝热可逆过程和绝热不可逆过程功的计算。

八、热力学第一定律

严格说 $\Delta U = Q - W$ 应是封闭系统的热力学第一定律的表达式,当然它也适用于孤立系统。它只是从量上面阐述了系统内能的增加等于吸收的热与获得的功之和。其实它还告诉我们,当指定了始、终态,尽管热和功与过程有关,但它们之和 ($Q - W$) 都与途径无关,这就意味着系统存在一个状态函数——内能。

第一定律中功 (W) 应包括体积功和非体积功,但在热力学中主要考虑体积功,不考虑电功、表面功等。

根据 IUPAC 的推荐,规定系统对环境作功 $W < 0$, 而环境对系统作功 $W > 0$, 此时热力学第一定律将表述为 $dU = \delta Q + \delta W$, 或 $\Delta U = Q + W$ 。有许多参考书均采用这一建议,读者阅读参考书时需注意。

九、节流过程

气体在一定压力差下,透过多孔塞,进行不可逆绝热膨胀的过程称节流过程(或称 Joule-Thomson 过程)。在节流过程中,系统温度随压力而变化的现象称节流效应(或 Joule-Thomson 效应),并定义 Joule-Thomson 系数 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$, 用 $\mu_{J-T} > 0$ 或 $\mu_{J-T} < 0$ 判断气体的液化与否,在指定压力下 $\mu_{J-T} = 0$ 的温度称为转换温度,因而一个气体 $\mu_{J-T} = 0$ 的温度可以不止一

个。

1. 节流过程的特点

(1) 它是绝热不可逆过程; (2) 它是等焓过程, 虽然它也是一个绝热过程 $Q=0$, 但这里 $\Delta H=0$ 不是借助 $\Delta H=Q_p$ 推导出来, 因为这里 $\Delta p \neq 0$, $Q \neq Q_p$ 。(3) 过程中维持压力差恒定, $dp = p_2 - p_1 < 0$, 且保持 T_1 不变。因而气体能否液化同时取决于温度和压力区间。

2. 节流过程与绝热过程的区别

(1) 共同点: $Q=0$, $\Delta U = -W$

(2) 相异点: a. 绝热过程 $\Delta H \neq 0$; 节流过程: $\Delta H = 0$ 。

b. 绝热过程: 摩尔数始终不变; 节流过程: 流动系统仅始、终态摩尔数不变。

3. 节流过程与理想气体的自由膨胀的区别

(1) 共同点: $Q=0$, $\Delta H=0$, $\Delta U = -W$

(2) 相异点: 绝热自由膨胀 $dT=0$, $dU=0$, $W=0$;

节流过程 $dT \neq 0$, $dU \neq 0$, $W = p_2 V_2 - p_1 V_1 \geq 0$

4. 理想气体与实际气体节流过程的区别

理想气体 $\mu=0$;

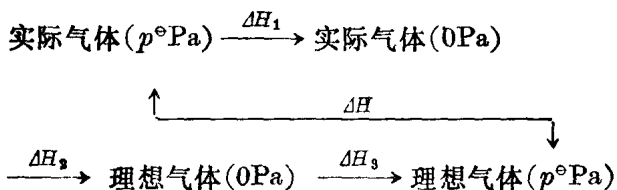
实际气体 $\mu=0$, 或 $\mu>0$, 或 $\mu<0$

十、标准状态

标准状态是指在温度 T 和标准压力 $p^\circ(101325\text{Pa})$ 下物质的特定状态。标准状态下的热力学函数或其变化值在右上角用“ $^\circ$ ”标记。

通常在定义标准态时, 没有规定温度, 因此压力在 101325Pa 下温度发生变化时, 每种物质可能有很多个标准态, IUPAC 推荐 298.15K 为参考温度。在应用时, 纯物质(气体、液体、固体)的标准态就是在标准压力下的纯态, 实际气体的标准态是在

标准压力下假设仍服从理想气体行为的状态, 它是一种假设的状态。这种规定对热力学函数(如 ΔH) 的影响有多大? 设在指定温度下:



因为理想气体 $\Delta H = f(T)$ 所以 $\Delta H_3 = 0$, 而且 0Pa 下实际气体具有理想气体性质, 在恒定温度下 $\Delta H_2 = 0$, 这样

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_1 = \int_{p^\circ}^0 \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp.$$

此外, 对于混合气体应是指各物质的分压都为 101325 Pa 下的状态, 而不是指总压为 101325 Pa 。关于溶液中标准态的规定见第三章 § 4-2。

据报道 IUPAC 曾推荐 $1 \text{ 巴}(\text{bar})$ 为新的标准态压力, 标准态压力由 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}(1 \text{ atm})$ 变为 $1 \text{ 巴}(\text{即 } 10^5 \text{ Pa})$, 这样使原有热力学数据变化甚微, 用新的标准态“巴”表示的数据与原有数据极为接近。

十一、反应进度

对任一反应:

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

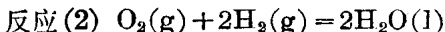
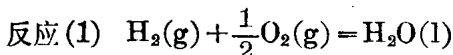
定义反应进度

$$\xi = \frac{n_B - n_B^\circ}{\nu_B} \quad *$$

n_B° 和 n_B 分别为 B 物质在反应进度为 0 和 ξ 时的物质的量

* ξ 与 $\Delta \xi$ 常不加加以区分

(mol)。现讨论 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的反应:



假设 H_2 和 O_2 混合气体反应进行到 t 时刻时, 测得各物质质量的变化为: $\Delta n_{\text{H}_2} = -0.4 \text{ mol}$, $\Delta n_{\text{O}_2} = -0.2 \text{ mol}$, $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4 \text{ mol}$, 若按反应 (1) 计算, 反应进度:

$$\begin{aligned} \Delta \xi_1 &= \frac{\Delta n_{\text{B}}}{\nu_{\text{B}}} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}_2}} = \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{\nu_{\text{O}_2}} = \frac{0.4}{1} \\ &= \frac{-0.4}{-1} = \frac{-0.2}{-\frac{1}{2}} = 0.4 \text{ mol} \end{aligned}$$

而按反应 (2) 计算, 反应进度:

$$\Delta \xi_2 = \frac{0.4}{2} = \frac{-0.4}{-2} = \frac{-0.2}{-1} = 0.2 \text{ mol}$$

再假设在 t_1 时刻该系统发生的变化为 $\Delta n_{\text{H}_2} = -1 \text{ mol}$, $\Delta n_{\text{O}_2} = -0.5 \text{ mol}$, $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ mol}$, 同样按反应 (1) 计算反应进度 $\Delta \xi'_1 = 1 \text{ mol}$, 按反应 (2) 计算反应进度 $\Delta \xi'_2 = 0.5 \text{ mol}$ 。

比较上述计算结果表明:

1. 同一反应时刻的 $\Delta \xi_1 \neq \Delta \xi_2$, $\Delta \xi'_1 \neq \Delta \xi'_2$, 说明反应进度与化学计量方程式的写法有关。

2. 按同一化学计量方程式不同时刻的 $\Delta \xi'_1 > \Delta \xi_1$, $\Delta \xi'_2 > \Delta \xi_2$, 说明反应进度可以量度化学反应进展的程度。 $\Delta \xi$ 越大, 表示反应完成的程度越大。

3. 同一反应

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n_{\text{B}}}{\nu_{\text{B}}}$$

表明 $\Delta \xi$ 与选择物质无关, 而 Δn_{B} 不能表示整个反应进展情况。

反之, 当 $\Delta \xi = 1 \text{ mol}$ 时, 反应 (1) 的摩尔焓变

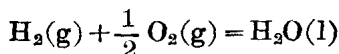
$$\Delta H_{m,1} = -285.84 \text{ kJ/mol},$$

而反应(2)的摩尔焓变

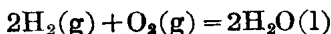
$$\Delta H_{m,2} = -571.68 \text{ kJ/mol},$$

这表明同一反应在同样条件下各物质的组合方式不同, 摩尔焓变也不同。在选择不同物质发生 1 mol 变化为基准(如反应(1)选 H_2 发生 1 mol 变化, 而反应(2)选 O_2 发生 1 mol 变化为基准), 其焓变也不相同, 只有化学计量系数相等的反应, 选任一物质发生 1 mol 变化为基准, 才不影响摩尔焓变(参阅“化学平衡”章 § 5-2)。

由于反应热效应的数值与反应进度有关, 反应进度又与计量方程式的写法有关, 而反应方程式中各物质的计量系数是一个纯数, 所以用反应进度的变化来量度化学反应中物质质量的改变, 反应的摩尔焓变 $\Delta H_m = \frac{\Delta H}{\xi}$, 这样热化学方程式的写法不同, 其摩尔等压反应热也不同, 如上述:



$$\Delta H_{m,298} = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{m,298} = -571.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

十二、热效应

在等温等容或等温等压下, 不做非体积功的化学反应或某些物理化学过程中系统吸收或放出的热量称为热效应。定义反应热效应应强调: 1. 不做非体积功, 2. 始、终态温度相同, 3. 等压、等容或其它条件。

此外, 热化学中常运用摩尔等压反应热与摩尔等容反应热的概念, 它们分别指按反应计量方程式发生 1 mol 反应(或说反