

物理化学基础

上册

錢受仁 編

化学工业出版社

L1/609/2-114

54.2
809
1-1

物理化学基础

上册

錢受仁 編

2K578

化学工业出版社

物理化学基础
上册
钱受仁 编

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168公厘1/32 1959年9月第1版

印张：4 $\frac{30}{32}$

1959年9月第1版第1次印刷

字数：133千字

印数：1—10,500

定价：(10)0.78元

书号：15063·0516

本書簡明而通俗的論述了关于气体、热力学第一定律及热化学、热力学第二定律及化学平衡、溶液及电化学之一——电导与电离的基本理論知識、基本定律及公式，并对定律、公式的应用、計算的举例等，都是深入浅出的加以叙述。

本書主要是以培訓具有初中的物理、化学，数学知識及化工生产經驗的技术工人、工长、值班主任、車間主任为对象的，故理論叙述较为通俗，一般来讲适合成年人学习之用，也可供从事化工的中級技术人員及中等化工技术学校同学参考之用。

本書分上下两册出版，上册为气体、热力学第一定律及热化学、热力学第二定律及化学平衡、溶液及电化学之一——电导与电离，共五章。

上册目录

| | |
|-------------------------------|----|
| 序言 | 3 |
| 第一章 气体 | 4 |
| 一、概論 | 4 |
| 二、气体在低压下的基本定律 | 5 |
| 三、理想气体状态方程式 | 10 |
| 四、理想气体混合物中的分压定律 | 14 |
| 五、气体的分子运动理論 | 17 |
| 六、理想气体运动公式的推导 | 24 |
| 七、真实气体与范德华方程式 | 26 |
| 八、气体的液化和临界现象 | 32 |
| 九、范德华等温綫 | 33 |
| 第二章 热力学第一定律及热化学 | 35 |
| 一、热力学概論 | 35 |
| 二、热力学第一定律 | 36 |
| 三、理想气体应用热力学第一定律的情况 | 41 |
| 四、热化学及热化学反应式 | 49 |
| 五、热化学基本定律——盖斯定律 | 50 |
| 六、温度和化学反应热效应的关系——基尔戈夫定律 | 52 |
| 七、各种化学反应热 | 54 |
| 第三章 热力学第二定律及化学平衡 | 57 |
| 一、导言——热力学第一定律的局限性 | 57 |
| 二、平衡状态 | 58 |
| 三、不可逆过程、可逆过程和最大功 | 58 |
| 四、自发过程的判断标准、方向及限度 | 61 |
| 五、热力学的基本循环——卡諾循环 | 62 |
| 六、热力学第二定律 | 66 |
| 七、过程自发的判断标准——熵的概念 | 69 |
| 八、熵的应用举例 | 72 |
| 九、体系的熵变 | 76 |
| 十、“热死”学說的謬誤及批判 | 78 |

| | |
|-------------------------------|-----|
| 十一、热力学第二定律的统计意义 | 79 |
| 十二、热力学位 | 80 |
| 十三、化学平衡 | 83 |
| 十四、质量作用定律 | 89 |
| 十五、吕·查德理原理 | 91 |
| 第四章 溶液 | 94 |
| 一、概述 | 94 |
| 二、溶液成分表示法 | 95 |
| 三、溶解度 | 99 |
| 四、分配定律 | 106 |
| 五、稀溶液的蒸气压下降与拉乌尔定律 | 109 |
| 六、稀溶液的冰点下降 | 113 |
| 七、稀溶液的沸点上升 | 116 |
| 八、渗透压 | 118 |
| 第五章 电化学之一——电导与电离 | 122 |
| 一、电解质溶液的依数性 | 122 |
| 二、部分电离理论 | 124 |
| 三、导体的分类——两类导体 | 130 |
| 四、电解质溶液的导电 | 130 |
| 五、法拉第电解定律 | 131 |
| 六、迁移现象 | 134 |
| 七、电导、比电导、当量电导 | 138 |
| 八、电导的测定 | 140 |
| 九、当量电导和浓度的关系、离子独立运动定律 | 144 |
| 十、电导测定的实际应用 | 146 |
| 十一、强电解质溶液理论简述 | 150 |

序 言

化学工业的发展形势，一日千里，各个工厂企业的培训任务，在新的形势下很是突出。物理化学这一門科学，对通晓化学工业来说，是一个不可少的組成部分。編者有鉴于此，在敢想敢作的启示下，把几年来在教学工作中的讲稿，笔记和心得，作了整理及修改，这是本书的由来。

本书的内容共分下列九章：气体、热力学第一定律与热化学、热力学第二定律和化学平衡、溶液、电导与电离、电动势、物质构造、化学动力学及胶体化学。在编写过程中，主要以培训技术工人、工长及值班主任为对象，因此一般注意物理概念，少作繁复的数学推导，叙述问题时尽量由浅入深，以便符合成人学习的特点。

因为时间的仓促，加上笔者受水平以及锻炼上的限制，在取材上的考虑，内容的安排和深广度，例题的结合生产以及文字的通俗表达等方面，都可能有不妥或不够之处。因此，来自各方面的意见，指出本书的错误或不妥之处，笔者将诚意的接受并表示感谢。

在编写过程中，地质学院院长彭山同志及地质学校校长金楹同志曾多次鼓励并给予支持，我的同学旋惠兰同志给我帮助很多，并为我抄写、绘图，于此表示衷心感谢。

錢受仁

一九五九、元旦写于南京

第一章 气 体

一、概 論

1. 物質的聚合状态 一般的說，自然界間所有一切已知的物質，全可以有三种形态，气态、液态、固态。若是一种东西沒有一定的形状，而且它的体积永远和盛它的容器一样大小，这种形态，就叫作气态。若是一种东西的形状是不定的，但其体积是一定的，那就是液态。假如形状和体积都是一定的，那就是固态。在普通的温度和压力下，空气是气体，水是液体，食盐是固体。这句话的意思就是所有的物体的形态和它所处的环境有很大的关系，一杯水在普通的温度和压力下是液体，但在高温时，可以变成气态的水蒸汽，而低温时，又可成固态的冰。这也就是說，通常所講的固体、液体、气体，全是指在普通的温度及压力下說的，并不是某种东西天生的就是固体，另一种东西天生的就是液体，它們之間，是可以相互轉变的。称之为聚合状态。

当气态轉变为液态的时候，最显著的就是出現了界面。液态的許多物理性质，是和它的界面有着較密切的关系，这在以后再作介紹。

它們在密度上，表面是固态物質密度最大，液态第二，气态最小。

可以从分子运动的观点来理解它：气态物質分子間的距离最大，所以分子与分子之間的吸引力小。固态分子間有固定的排列，分子間的引力也比較大；液态是介乎两者之間的，当然它的分子之間的距离比气体紧密，可是却不及固态那样，液态所以能够流动，沒有一定的形状而具备一定的大小，便是这个緣故。

2. 外界条件对聚合状态的影响 前面說过外界情况的改变是能影响着聚合状态的变更的，例如水在1大气压下， 0°C 时結冰(固态)， 100°C 时沸騰(气态)， $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之間是液态。另外当冰受压时，

能在 0°C 以下融解成水。

熟知的氨，一般是气态存在的，但冷却至 -33°C 即为液态氨了，等到 -78°C 时，却又能凝成无色的晶体。

所以同一物质由于温度、压力的不同，可能以三种聚合状态之一而存在，也可以说：物质究竟以何种状态最稳定的出现，完全依赖于它所处的环境，环境决定了物质的聚合状态。通常情况下是由温度和压力决定的，因此也有人说物质的聚合状态是温度、压力的函数。

物质三态之中以气体的性质最为简单，固体次之，液体最为复杂。

3. **真实气体和理想气体** 我们所遇到的气体都是真实气体，它的分子具有一定的体积，分子与分子间互相有吸引力。除此之外，我们假设有一种气体它的分子是一个几何点，只有位置而无体积，分子之间也没有相互吸引力，这种气体称为理想气体。理想气体是不存在的，它只是人为的定义。为甚么要这样定义呢？首先，在低压的情况下，实际气体是非常接近于理想气体的性质的，因此，我们完全可以拿它当作理想气体看待；其次是为了由浅入深，循序渐进的研究，免得一下子便把问题考虑得那样复杂，使初学的人无从下手，并且这也是科学上的一种方法，先找出个标准，然后再以它来衡量实际情况，看它们理想和实际之间差了些什么（比方说后面要讨论的范德华方程式，就是由理想气体状态方程式作出发点的），然后再加以修正，使它能成为更符合于客观事实。这样，免得我们一下子便把问题考虑得那么复杂，觉得无从下手。

二、气体在低压下的基本定律

1. **状态方程式** 根据前人实验的总结，发现在低压下，气体的行为表现出一定的规律，这些规律表示了它们之间存在着量的关系。首先提出的是，一定量的气体可以用(1)这气体的质量 m ，(2)这气体所占的体积 V ，(3)压力 P ，(4)温度 t ，四个量来表示气体的特性，这些量之间，互有关连。也就是说，若其中一个量发生了改变，则其余的量也随着发生变化，表示这些量之间关系的公式，

叫状态方程式。

2. 波义耳-馬略特定律 波义耳(1662)-馬略特(1676), 根据实验分别整理总结了一条定律, 它的结果可以用图 1·1 来说明, 在

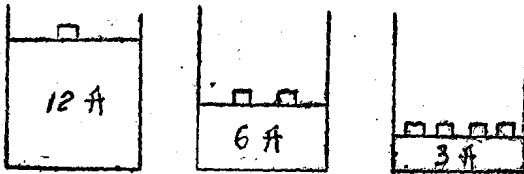


图 1·1

一个可以自由上下的活塞的容器中, 贮有一定量的气体, 加一块砝码时, 容器里的气体是12升, 加两块时是6升, 加4块时只剩下3升。虽然压力与体积皆不相同, 但二者的乘积却是一样的。

$$1 \times 12 = 2 \times 6 = 4 \times 3 = \text{常数}$$

以 V 代表容器的体积, 以 P 代表活塞上的压力, 则有

$$PV = k \quad (k \text{ 代表常数}) \dots \dots \dots 1 \cdot 1$$

也可以这样两种气体压力和体积分别为 P_1 、 P_2 、 V_1 、 V_2 , 则

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

即 $P_1 V_1 = P_2 V_2$

依此推广 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = P_3 V_3 = \dots \dots = k$

亦即 $PV = k$

1·1式的意义是, 一定量气体, 在同一温度下, P 与 V 的乘积是一定值。它的图象见图1·2, 曲线 AB 是双曲线的一支, 在此曲线上任意两点的温度皆是相等的, 所以叫作为等温线。当然, 当改变温度时, PV 的乘积将是另外一个定值, 所以在不同温度时, 重复作此实验, 则可得出一束曲线, 彼此的温度皆不相等, 如图1·3所示, 其中曲线1、2、3、表示在不同温度 t_1 、 t_2 、 t_3 、下所作出的曲线, 都称为等温线, 不过 $t_3 > t_2 > t_1$ 。

据上所述, 波义耳-馬略特定律是研究气体在低压范围内, 压力和体积间的函数关系, 这样的关系是我们知道, 既可以用话叙述

述,也可以用数学式或图解来表示的,因为它们都是对同一客观事实

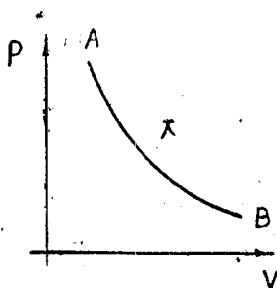


图 1.2 等温线

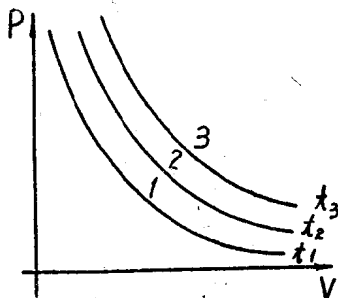


图 1.3 等温线束

的描写,当然都应该是一样的。不过,要提出的是应用这个定律时应注意下列几点:

(1) 温度必须是固定的。

(2) 这条定律是在低压及高温的范围内总结出来的,所以在应用时,温度不能太低,压力不能过大。

(3) 式 1.1 中的常数 k 和气体的量有关,例如用 1 克分子气体时的 k 是 20 的话,那么用 2 克分子时 k 将是 40。

(4) 气体不能与其本身的液体或固体同在一处。

学习物理化学的时候,除了要懂得定律的内容之外,它的适应范围也应该注意。

3. 查理士-给吕萨克定律 查理士 (1787) - 给吕萨克 (1802) 各自独立的从实验证明,一定量的气体,在压力不变的情况下,气体的温度每变更一度时,其体积改变是它零度时体积的 $\frac{1}{273.16}$ 分之一,也就是说,在低压力时,无论那一种气体的膨胀率,全是一样的。温度改变多少,它的体积也对应的改变多少。

设: V_t 是 $t^\circ\text{C}$ 时气体的体积

V_0 是 0°C 时气体的体积

t 代表温度

依定律可写为:

$$V_t = V_0 + t \left(\frac{V_0}{273.16} \right)$$

若对同一定量气体，在二不同温度 t_1, t_2 下作实验必有

$$V_1 = V_0 + t_1 \left(\frac{V_0}{273.16} \right) = V_0 \left(1 + \frac{t_1}{273.16} \right) = V_0 \left(\frac{273.16 + t_1}{273.16} \right) \dots 1.2$$

$$V_2 = V_0 + t_2 \left(\frac{V_0}{273.16} \right) = V_0 \left(1 + \frac{t_2}{273.16} \right) = V_0 \left(\frac{273.16 + t_2}{273.16} \right) \dots 1.3$$

$$\frac{1.2}{1.3} \text{ 则 } \frac{V_1}{V_2} = \frac{273.16 + t_1}{273.16 + t_2}$$

令 $T_1 = 273.16 + t_1$
 $T_2 = 273.16 + t_2$

此处引入新温标以 T 表示 ($T = 273.16 + t$)，这温标一度的大小和摄氏温标一度的大小相同，但其零度则在摄氏温标的负 273.16 处，我们称它为绝对温标。

因此有 $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$

即 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

推广一下 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} = \dots = K$

亦即 $V_1 = KT_1; V_2 = KT_2 \dots \dots$

$V = KT \dots \dots \dots 1.4$

从 1.4 式此定律又可写为，一定量的气体，在恒压情况下，气体的体积和绝对温度成正比。从数学中知道 1.4 式是直线方程式，并且是通过原点的直线，其图象见图 1.4，图中直线 1、2、3，是在不同压力 P_1, P_2, P_3 下所得到的，因为在每一根线上，压力都是相

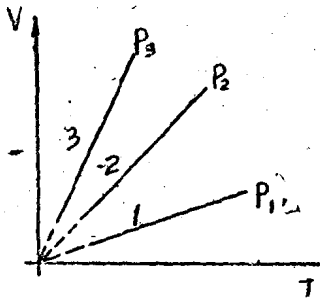


图 1.4 等压线束

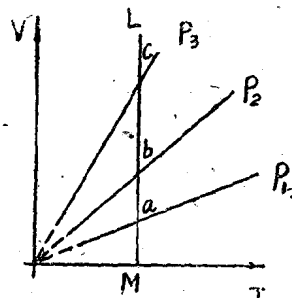


图 1.5 $P_1 > P_2 > P_3$ 的图解

等的，故又称为等压线。在不同压力时，则得出一族直线，并且 $P_1 > P_2 > P_3$ ，图中虚线部分表示当温度低到某一定点之后，气体已经改变为液体了，既然出现了气态的范围，当然不能用查理士-给吕萨克定律来描绘它们了。

图中 $P_1 > P_2 > P_3$ 我们可以这样来看，如图 1·5 所示，在某一温度作一平行于 V 轴的直线 LM，交 P_1, P_2, P_3 等压线族于 a、b、c、三点，此三点的共同之点是温度相同，于是根据波义耳-马略特定律知道，体积大的压力小，故从而得知 $P_1 > P_2 > P_3$ ，此种看法在图 1·3 中亦可仿照着推断 $t_3 > t_2 > t_1$ 。

给吕萨克的另一实验证明，若在恒容情况下，一定量的气体，当温度每变更一度，其压力改变是在零度时的 273.16 分之一。

同理以 P_t 表 $t^\circ\text{C}$ 时气体的压力
 P_0 表 0°C 时气体的压力

故有
$$P_t = P_0 + t \left(\frac{P_0}{273.16} \right)$$

当同一种气体，处于两种不同压力时则有

$$P_1 = P_0 + t_1 \left(\frac{P_0}{273.16} \right) \dots\dots 1.5$$

$$P_2 = P_0 + t_2 \left(\frac{P_0}{273.16} \right) \dots\dots 1.6$$

1.5 / 1.6 则有 $\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$

即 $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

推广之 $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P_3}{T_3} = \dots\dots = \frac{P}{T} = K$

或 $P = KT \dots\dots\dots 1.7$

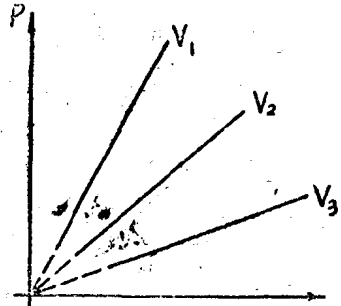


图 1·6 恒容线束

其图象如 1·6 图所示，图中 V_1, V_2, V_3 是三根等容线，同一线上任意两点的温度皆相等，且有 $V_3 > V_2 > V_1$ 的关系。

以上两个定律，都是气体在低压下才服从的定律，当压力稍高之后，便会或多或少的发生了偏差，所以对 these 定律的使用时，要注

意它的条件,它的条件也同应用波义耳定律时一样。只有理想气体,才不管是甚么压力或温度下,都能严格的遵守这两个定律,所以也可以说,凡是能严格遵守这些定律的气体,称为理想气体。

三、理想气体状态方程式

1. 理想气体状态方程式的推导 前节所介绍的两个定律,都是在特定条件下(量一定,再加上固定了压力、体积、或温度),两个变量之间的关系,但实际上,气体通常是体积、压力、温度、三个量都同时变的,如气体由第一状态时压力是 P_1 , 体积是 V_1 , 温度是 T_1 , 现在变到第二状态时,便是压力为 P_2 , 体积为 V_2 , 温度为 T_2 了,这样一来,前面所学过的定律,便一个也用不上了,那么,我们怎样来解决这样的问题呢? 这我们只要将波义耳-马略特定律和查理士-给吕萨克定律 联合使用 就可以了。现在取一定量的气体,我们来讨论它,气体由第一状态 P_1, V_1, T_1 、的情况下变到 P_2, V_2, T_2 、的状态,由图 1.7 表示。

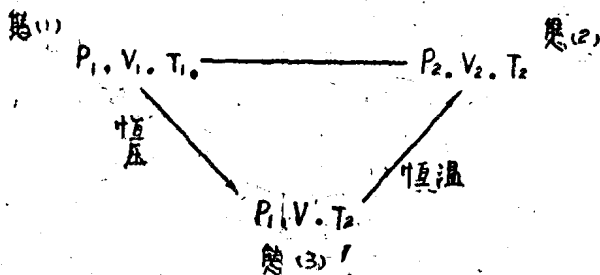


图 1.7 状态方程式的推导图解

因为由(1)态 P_1, V_1, T_1 、改变到(2)态 P_2, V_2, T_2 、, 我们不易掌握, 所以将它分为两步,

第一步: 由(1)态到(3)态, 控制住压力在 P_1 下加热, 将温度提高到 T_2 , 在此同时, 体积随着改变到 V' , 因此由查理士定律(1)态

态 \rightarrow (3) 态必有: $\frac{V'}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$ 或 $V' = \frac{T_2}{T_1} V_1 \dots \dots \dots (A)$

第二步: 由(3)态到(2)态, 保持温度不变下, 将压力 P_1 改变到 P_2 , 则体积 V' 自然的到达 V_2 , 因为是温度不变的情况下, 从波义

耳定律(3)态→(2)态必有: $\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$

或 $V' = \frac{P_2}{P_1} V_2 \dots\dots\dots (B)$

在同一气体中(A)式中与(B)式中的 V' 表示同一体积故有
式(A) = 式(B)

即 $\frac{T_2}{T_1} V_1 = \frac{P_2}{P_1} V_2$

把同一状态的变数整理在一边, 则有

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

推广一下: $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_3 V_3}{T_3} = \dots\dots = B'$

也就是 $\frac{PV}{T} = B \dots\dots\dots 1.8$

1.8式称为克拉貝龙方程式, 式中的 B 为一常数, 它是随着所取气体的量及 P 、 V 、所采取的单位而变更的, 因为当初所采取的量不同时, 它所占的体积大小也就不同, 就必然影响了 B 的值, 这样一来, 我們由于研究气体时, 所采取的量是次次不同的, 那么 B 的相应值就太多了, 应用起来非常不方便, 为了这个原故, 我們规定, 所采取的气体以 $\frac{1}{2}$ 克分子(或摩尔)作单位, 那么 B 就不再随量改变了, 于是 1.8 式可写为

$$\frac{P\tilde{V}}{T} = R \dots\dots\dots 1.9$$

上式中 \tilde{V} 表示一个克分子气体所占的体积, 其中 R 是对一克分子气体而言的, 不随量变动, 若是对不同气体來說也是一样, 因为阿佛加德罗定律告訴我們: 在同温同压下同克分子数的不同气体, 具相同的体积。所以彼此的 R 也应相同, 也就是說 R 是一个通用常数, 和气体的种类以及所采取的量均无关系, 1.9式則可以写为

$$P\tilde{V} = RT \dots\dots\dots 1.10$$

当然, 要是所取的气体是 n 个克分子的話, 則有

$$P(n\tilde{V}) = nRT$$

令 $n\tilde{V} = V$ (n 个克分子气体所占的体积)

则 $PV = nRT$ 1.11

从上面的推导过程知道 1.10 式和 1.11 式仍然只能适用于理想气体的 (实际上, 1.10 和 1.11 两式不过是波义耳-马略特; 查理士-给吕萨克的联合应用式罢了。), 我们一般称之为理想气体状态方程式, 或门捷列夫方程式, 一切气体只有当温度较高和低压时, 才服从这一关系。理想气体状态方程式指出, 当气体的数量为一定时, 它的 P 、 V 、 T 、三个变量中任意二个变数决定后, 它的状态就决定了。前面说过, 由于 1.10 和 1.11 式是由波义耳和给吕萨克等定律联合推导出来, 那么, 毫无疑问的, 1.10 和 1.11 式也就包括了这些定律。

2. 通用常数 R 从 1.10 式知道, 理想气体状态方程式中通用常数 R 不随气体种类和所取的量改变而改变, 但压力 P , 和体积 V 所采取的度量单位是能影响它的数值的, 因此在使用 R 的时候, 首先要考虑 P 、 V 、所采取的单位才行, 一般常用的有下面三个数值:

(1) 以公升一大气压表示: 从 1.10 式 $R = \frac{P\tilde{V}}{T}$

压力以大气压(atm)为单位, 而温度是 273.16°K , 并且知此时的克分子体积是 22.414 升, 故

$$R = \frac{1 \times 22.414}{273.16} = 0.08205 \frac{\text{公升-大气压}}{\text{克分子} \cdot \text{度}}$$

或 $R = 82.05 \frac{\text{毫升-大气压}}{\text{克分子} \cdot \text{度}}$

(2) 以尔格表示: 当压力用 c.g.s 制单位时, 即可得出由于 1 atm(大气压)等于 76cm 汞柱高, 那么 1 atm 就是:

$$P = 76.0 \times 980.66 \times 13.595 = 1.0132 \times 10^9 \text{ 达因/平方厘米}$$

而 1 克分子气体在此情况下为 22414.6 毫升

因此我们有

$$R = \frac{1.0132 \times 10^9 \times 22414.6}{273.16} = 8.314 \times 10^7 \frac{\text{尔格}}{\text{克分子} \cdot \text{度}}$$

或
$$R = 8.314 \frac{\text{焦耳}}{\text{克分子} \cdot \text{度}}$$

(3) 以卡表示

由于 4.184×10^7 尔格 = 1 卡

故
$$R = \frac{8.314 \times 10^7}{4.184 \times 10^7} = 1.987 \frac{\text{卡}}{\text{克分子} \cdot \text{度}}$$

以上所介绍的 R 的几个数值, 都是在计算时常用到的, 至于用那一个数值比较好, 完全根据运算时的方便来决定的。例如在计算气体的压力或容积时, R 以 0.08205 为最方便; 计算热效应时, 用 1.987 这个数值, 就比较适宜; 要是在求分子运动速度或动能诸问题时, 那就要求助于 8.314 这个数值了; 这几个数值是常要应用的, 记住它, 并且熟悉它适当的应用地点。否则会得到很可笑的结果!

3. 状态方程式的推演及例题 由 1.11 式 $PV = nRT$, 以 g 表示物质之克数, M 为气体之分子量, 根据克分子定义, 有 $\frac{g}{M} = n$, 因此有

$$PV = \frac{g}{M} RT \dots\dots\dots 1.12$$

则
$$M = g \cdot \frac{RT}{PV} \dots\dots\dots 1.13$$

1.13 式可以在物质之重量 g 及在 P, V, T 的状态下, 求得物质的分子量。

又, 1.13 式可写为
$$\frac{g}{V} = \frac{PM}{RT}$$

以 d 代表气体之密度, 则 $d = \frac{g}{V} = \frac{PM}{RT} \dots\dots\dots 1.14$

上式表明, 气体之密度与其分子量、压力成正比, 而与绝对温度成反比。

举例一、容积 200 升的桶中, 温度是 15°C , 压力是 2.5 atm (大气压), 问能容 CO_2 气体多少克分子和多少克?

“解” 由题意: $V = 200$ 升

$$T = 273 + 15 = 288^\circ\text{K}$$