

初中教师进修用书



005031

物理化学

安徽教育出版社



初 中 教 师 进 修 用 书

物 理 化 学

伏羲路 惠腾恩 蒋淮渭 编

安 徽 教 育 出 版 社

责任编辑 汪明华

封面设计 李向伟

初中教师进修用书

物理化学

伏羲路 惠腾思 蒋淮渭

出版：安徽教育出版社

发行：安徽省新华书店

印刷：杏花装订印刷厂

787×1092毫米 1/32 印张：18.25 千字：360

1986年6月第1版 198年6月第1次印刷

印数：2,500

书号：7276·362 定价：2.45元

前 言

本书是供初中教师进修达到大专水平而编写的自学教材，也可作为师范专科学校的《物理化学》教材或教学参考书。为了便于自学，本书注意在叙述上深入浅出，文字简洁明白，同时注意概念准确，体系科学，对于基本概念和基本理论力求讲深讲透；对于概念的引入，尽量从典型的实例分析入手，然后推广到一般；对于重点内容，则附有较多的例题、习题和思考题，以便于读者加深理解；对某些按理论体系的完整性要求是不可少的，但对本书读者对象却是偏深的少量内容，我们在该节标题之前注以“*”，让读者选择阅读，即使不读这些内容也不会影响后面内容的学习。

鉴于我国现已全面推广使用《中华人民共和国法定计量单位》，本书原则上采用国家法定计量单位，个别非SI单位者在注中作了说明。

本书编写采取分工合作，绪论、第一章和第二章由伏义路执笔，第三章、第五章和第七章的表面部分由惠腾恩执笔，第四章、第六章和第七章的胶体部分由蒋淮渭执笔。限于编者的水平，加之编写时间匆促，不妥和错误之处恐所难免，恳请读者提出宝贵意见。

编 者

一九八五年九月于中国科学技术大学

目 录

绪论	1
第一章 热力学第一定律和热化学	6
引言	6
§1-1 气体	7
§1-2 热力学基本概念	16
§1-3 状态函数 p 、 V 、 T 的数学关系	22
§1-4 理想气体的体积功 可逆过程	28
§1-5 热容	35
§1-6 热力学第一定律及其状态函数	39
§1-7 第一定律的简单应用	44
§1-8 化学反应热效应的计量	49
§1-9 化学反应热效应的计算规则	55
§1-10 热效应与温度的关系	65
本章小结	71
思考题	73
习题	74
第二章 热力学第二定律	79
引言	79
§2-1 第二定律的经验表述	81
§2-2 热温商与过程的不可逆性	85
§2-3 熵的定义与熵增加原理	89
§2-4 熵变的计算与标准熵	95

§2-5 熵的物理意义	102
§2-6 亥姆霍兹函数与吉布斯函数	106
§2-7 简单过程吉布斯自由能的计算和热力学状态函数小结	112
§2-8 化学势与平衡判据	117
§2-9 理想气体和理想溶液的化学势	123
§2-10 非理想体系的化学势表达式	129
本章小结	132
思考题	134
习题	136
第三章 相平衡	139
引言	139
§3-1 单组份体系及克-克方程	140
§3-2 相律	149
§3-3 由相平衡看溶液的依数性	156
§3-4 理想二元溶液气-液平衡	163
§3-5 真实二元溶液气-液平衡	169
§3-6 凝聚体系的液-液两相平衡	178
§3-7 二元体系固-液相平衡	185
*§3-8 多元体系相图简介	195
本章小结	196
思考题	198
习题	199
第四章 化学平衡	204
引言	204
§4-1 可逆反应的化学平衡	205
§4-2 判断化学反应方向和限度的热力学原理	209

§4-3 各类反应的标准平衡常数表达式	218
§4-4 化学反应等温方程	226
§4-5 化学平衡常数的测定和计算方法	229
§4-6 化学平衡常数的应用	236
§4-7 化学平衡的移动原理	240
*§4-8 同时平衡	256
本章小结	259
思考题	260
习题	261
第五章 电化学	270
引言	270
§5-1 法拉第电解定律与离子迁移	271
§5-2 电导	279
§5-3 电解质溶液理论概况	292
§5-4 可逆电池	312
§5-5 可逆电池热力学	323
§5-6 电极电势与电池电动势	328
§5-7 标准电极电势与参比电极	335
§5-8 电动势测定应用举例	346
§5-9 极化与电化学的应用举例	353
本章小结	364
思考题	366
习题	368
第六章 化学动力学	375
引言	375
§6-1 化学反应速率及其测定	377
§6-2 浓度对化学反应速率的影响——质量作用定律	386

§6-3 一级反应	392
§6-4 n 级反应	404
*§6-5 n 级反应速率方程的确定	409
§6-6 典型复杂反应	415
§6-7 链反应	428
§6-8 温度对化学反应速率的影响——阿累尼乌斯公式	437
§6-9 适宜反应温度的选择	448
*§6-10 基元反应速率理论简介	454
§6-11 催化反应和光化反应简介	462
本章小结	474
思考题	474
习题	477
第七章 表面现象与胶体	487
引言	487
§7-1 表面现象	487
§7-2 固体表面吸附现象	496
§7-3 液体表面吸附现象	509
§7-4 胶体体系概述	520
§7-5 溶胶的光学性质、动力性质和电性质	528
§7-6 溶胶的稳定性与聚沉作用	539
本章小结	543
思考题	545
习题	546
附表	549
附表1 国际制基本单位及定义	549
附表2 国际制辅助单位	550
附表3 国际单位制中具有专门名称的导出单位	550

附表4	国家选定的非国际单位制单位	551
附表5	表示倍数或分数的词冠	552
附表6	一些物理化学常数	553
附表7	一些非国际制单位与国际制单位间的换算因子	553
附表8	101.325kPa, 298.2K 时的一些单质和化合物的热力学函数	554
附表9	298.2K在水溶液中某些物质的标准热力学数据	560
附表10	一些物质在101.325kPa时的摩尔热容 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	563
附表11	在298K有机化合物的燃烧热	568
附表12	国际原子量表(以 ¹² C = 12为基准)	569

绪 论

物理化学是通过化学现象和物理现象之间的相互关系来研究化学运动规律的一门学科。我们已经学习了物理运动的一些知识，如力学、热学、电磁学、光学中的有关现象和定律；也学习了化学运动的一些知识，如无机化学反应、有机化学反应等。从中我们可以看到，化学反应总是伴有物理效应。例如，氢气和氧气混合成为爆鸣气，当其激烈反应生成水时有放热、发光、体积缩小等现象产生；另一方面，外界的某些物理因素如温度、压力、光照、电场、催化剂等又可以影响这一反应的进行，比如用电火花可以点燃爆鸣气的爆炸反应。物理化学正是根据物理运动的规律和原理、以及它和化学反应的关系来研究化学运动的。这种研究能够得到物理因素对化学反应影响的严格的定量规律，使我们对化学运动规律的认识深化。

物理化学学科的内容大致上包括如下几个方面：

1. 化学热力学

化学热力学以热力学定律为基础，研究宏观物质体系进行化学反应、相变化、电化学以及界面现象中的能量吞吐关系，研究变化向什么方向进行的趋势，以及它们最终能达到的限度。

2. 结构化学

结构化学研究原子、分子以及由它们所组成的各种聚集状态的微观结构和性质，着重研究组成物质的化学键的类型

和性质。

3. 化学统计力学

化学统计力学应用统计力学的理论和方法,研究化学反应的宏观规律和微观粒子结构之间的关系,从而使人们对化学现象宏观规律的认识深入一步。

4. 化学动力学

研究各种化学反应速率的快慢,着重了解各种因素如温度、压力、浓度、催化剂、电势等对反应速率影响的定量规律,研究化学反应、电极过程、界面反应等的历程或机理。化学动力学的深入研究要在前面三方面的基础上才有可能。

从基本理论的应用角度讲,物理化学还包括了一些重要的领域,如溶液、电化学、界面现象与吸附作用、催化作用、胶体与分散体系等分支学科。

本教材是简明的物理化学自学教材,主要介绍化学热力学和化学动力学两部分的基础内容,同时少量地接触结构化学和化学统计力学的内容。

总之,物理化学研究化学运动的一般规律,学习它可使我们对化学反应的认识深化。因此,学习物理化学有助于我们认识实际生产和工作中遇到的许多化学问题。中学化学教学中有许多内容实际上已涉及到物理化学的原理,如化学平衡、反应速度、氧化—还原、溶液理论、原子分子结构等。学习物理化学将会加深对教材内容的理解,有利于提高教学质量。

物理化学这门科学的研究方法,总的说来和其他所有学科一样,都是遵循着“实践—理论—实践”的认识论规律。生产实践和科学实验是物理化学理论的源泉,许多物理化学

规律是从实践中直接总结出来的，物理化学的各种模型和假设，是从实际现象中推理和抽象出来的；而物理化学的一切规律、定理、模型与假设又都要在实践中受到检验。因此，物理化学是一门实践性很强的科学，那种认为物理化学是纯理论的看法是片面的。

为了对客观对象进行精确的观察和测量，物理化学采用的实验方法是多种多样的，除了温度、压力、体积、密度、重量、时间的测量和化学成分的分析外，还广泛应用热学（量热法、热分析法、热量分析法等）、磁学（磁化率、核磁与顺磁共振等）、光学（光谱、X-射线衍射、折射率、旋光度的测量等）、电学（电压、电流、电导、电容的测量等）的实验方法。现代科学的迅速发展，正为物理化学的研究提供越来越先进的研究工具和方法，例如高分辨率的电子显微镜、各种激光光源、超高真空技术、色谱-质谱联合装置、各种电子能谱仪、电子计算机以及各种仪器专用的电子计算机处理系统等等，使我们掌握了更为准确、精密和快速的测量手段，从而把对化学运动的认识提高到一个前所未有的新水平。

对实验数据进行归纳和分析，便可抽象出规律性的东西来，在这方面物理化学所采用的理论方法又可分为宏观方法和微观方法两大类。宏观方法就是将大量的数据进行归纳和综合，从而得到规律和理论，例如化学热力学理论、化学动力学的宏观规律都是这样得到的。宏观规律是唯象的，它不能说明这种现象的微观过程。为了从原子和分子的水平上去认识物理化学规律，就需要使用微观粒子运动所服从的理论方法，这主要是量子力学方法和统计力学方法。从已有的知识和实验事实，提出某种假设和模型，并由此经过理论分析

和推理，得到人们对微观世界的进一步认识，形成宏观现象的微观理论。例如原子和分子的结构、化学反应的统计理论、强电解质溶液理论、反应速率理论、电极过程理论等都属于这类理论。宏观方法和微观方法常常是相互补充的，宏观和微观的结合已成为现代物理化学发展的趋势。

根据前面所说物理化学的学科内容和研究方法，可以看到物理化学课程内容具有不同于其他化学课程的某些特点，主要表现为：第一，由于物理化学规律是从大量事实中抽象出来的理论和规律，内容和概念显得较抽象。应当懂得，这种抽象是完全必要的，学习物理化学要学会这种科学抽象的思维方法。第二，物理化学的定律都是非常严谨的，定律的每个词都有它确定的含义，一定要理解它的意思，而不可生背硬记。例如热力学第二定律的一种说法是热不能自动地由低温物体流向高温物体，这里“自动”一词非常关键，有其确切的含义和内容，绝对不能省略，如不理解便要出错。因此，学习物理化学更要注意在理解的基础上记忆。第三，物理化学的规律，许多都是以数学式子表达的，要注意数学工具和物理概念的关系。数学公式要会用，但更要注意数学公式所表达的物理内容，否则得不到正确的运算结果。

在自学的方法上要特别注意以下几点：

(1) 我们在每章之前都说明本章的重点内容，自学之前应先看它，以做到自学时心中有数。自学后再反过来体会这些说明的含义。

(2) 要做笔记，方法是先粗略浏览一遍，然后精读重点内容，加以思考和理解，接着再从整体上把这一节看一次，并将本节的主要内容加以概括，写在笔记上。千万不要以为书上都有了，在书上划划就可以了，结果一本书学下来得不

到要领。

(3) 学完一节或数节，即做与之配合的习题。注意做题必须是经过自学，感觉已对概念和内容有所理解之时。否则，急于做题往往事倍功半。

(4) 学完一章，要按小结内容进行复习，反复掌握本章重点内容，如能用自己的语言和体会加以小结更好。

(5) 学习中如发现内容有难懂之处，不妨选取其他教材的有关章节看看，试一试是否能从不同的角度帮助自己理解问题。参考书不必看得太多，选看内容要有针对性，目的明确。

自学方法因人而异，不拘一格，上面提到的几点仅供参考，每个人应根据个人的特点总结出适于自己的学习方法来。

第一章 热力学第一定律和热化学

引言

化学热力学以物理学中的热力学为基础，研究化学反应中的能量转化关系、在一定条件下化学反应的方向和限度以及外界条件对化学反应的影响等。由于这些问题是实际化学反应中至关重要的问题，所以化学热力学的知识已成为解决有关化学反应的各种实际或理论问题所不可缺少的工具。

热力学的研究方法是宏观方法，它根据人类在长期实践中总结出来的三个基本定律，主要是热力学第一定律和第二定律，经过严格的逻辑推理，导出了一系列有用的结论。由于热力学不涉及研究对象的微观结构和变化过程的细节，因此无法深刻理解事物变化的内在原因，也无法预言一个过程的速度快慢，这是它的局限性。

本章学习热力学的有关基本概念和第一定律，及热力学第一定律应用于化学反应而得到的关于化学反应热效应的有关规律(即热化学)。气体，特别是理想气体是热力学中使用得最多、最重要的一类体系，为了使我们的学习顺利进行，有必要把气体、重点是理想气体的状态方程式及有关概念和计算预先作一介绍，要求熟练掌握。

§1-1 气 体

一、理想气体状态方程式

早在1662年，波义耳(R.Boyle)根据实验提出：当温度(T)不变时，一定质量的气体的体积(V)与其压力(p)成反比，即 pV 积为一常数。后来，1787年查理(Charles)又进一步提出气体的 pV 积仅是温度的函数，与气体的体积以及压力无关。综合这两个经验规律而得气体的状态方程式为

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

式中 n 是气体摩尔数， R 是对任何气体均适用的普适常数。对1摩尔气体而言，上式又可写成 $pV_m = RT$ 。 V_m 是气体的摩尔体积。

近代精确的实验证明，上述结论都只是近似的反映气体的实际性质，只有在温度不太低和压力不太高的情况下方能适用。表1-1列出了一些实验结果。

表1-1 气体压力与摩尔体积的关系(0℃)

	p/atm^*	V_m/L	$pV_m/\text{L}\cdot\text{atm}$
O_2 :	1.00000	22.3939	22.3939
	0.75000	29.8694	22.3987
	0.50000	44.8090	22.4035
	0.25000	98.6384	22.4096
Ne :	1.00000	22.4280	22.4280
	0.66667	33.6360	22.4241
	0.33333	67.2567	22.4189
CO_2 :	1.00000	22.2643	22.2643

续表1-1

p/atm^*	V_m/L	$pV_m/\text{L} \cdot \text{atm}$
0.66667	33.4732	22.3148
0.50000	44.6794	22.3397
0.33333	67.0962	22.3654
0.25000	89.5100	22.3775
1.66667	134.3382	22.3897

用表 1-1 的数据作图可得到图 1-1。由图 1-1 可以看到, pV_m 随 p 的变化关系是线性的。虽然 Ne、 O_2 、 CO_2 三种气体斜率不同, 但在 pV_m 轴上的截距是相同的, 即

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV_m = A = 22.4140$$

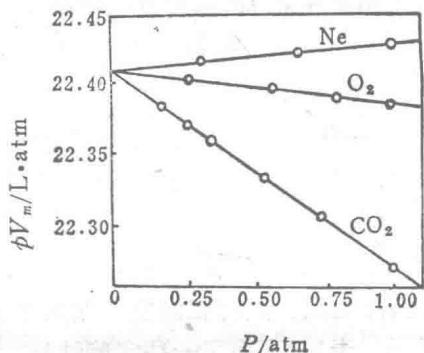
实验表明, 当温度改变时, A 的数值也变, 且 A 和绝对温度 T 成正比

$$A = RT$$

所以在 $p \rightarrow 0$ 的极限条件下, 气体的状态方程式可写为

*压力的单位问题: 国家标准规定压力的单位是帕斯卡(Pa), 即牛顿每平方米($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$)。但在化学热力学中, 标准大气压和毫米汞柱使用仍极普遍, 且有其便利之处, 有时仍难免使用。它们之间的换算关系为

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}, 1 \text{ mmHg} = 133.3224 \text{ Pa}$$

图1-1 低压气体的 $pV_m - p$ 关系