

高等学校教材

物理化学

(第二版)

华东化工学院物理化学教研组·胡英 陈学让 吴树森编

上册

人民教育出版社

修 订 版 序

本书的修订工作,是根据1980年5月在上海举行的高等学校工科化学教材编审委员会扩大会议审订的物理化学教学大纲进行的。修订初稿完成后,由华南工学院誉文德教授、莫之光副教授、南京化工学院杨浩芳副教授复审修改定稿。

这次修订本仍分上、中、下三册,章次依旧。但是在内容上作了较大的变动,主要是将每章内容分为两大部分:第一部分严格按照教学大纲的要求编写,自成系统,以确保教学的基本要求。第二部分是加选内容,标以“*”号,附于每章之后。此外,溶液的热力学、多原子分子光谱二章,以及胶体化学一章中除少量大纲规定的内容外,均列为第二部分。它们是针对第一部分中某些比较重要的内容,或进行更加深入的理论阐述和推导,或适当扩大知识面,或介绍其实际应用。在教学时,可以根据实际情况适当选择使用,也可作为学生的参考材料,自由选读。

这次修订,除由原编者负责外,还有吕瑞东同志参加了修改和校阅、以及习题和附录的增删工作。

本书对第一版中的内容错误与语句不当之处虽已修订,但限于水平,错误与失当之处仍恐难免,希读者匡正。

编 者

1982.5

前 言

本书是根据1977年11月在杭州召开的工科化学教材会议上通过的教学大纲编写的。初稿完成后,于1978年10月在成都由华南工学院、南京化工学院、成都工学院、浙江大学、浙江化工学院、上海化工学院四川分院、上海纺织工学院、山东化工学院、河北工学院、中南矿冶学院、苏州丝绸工学院、成都地质学院、贵州工学院、云南工学院、四川师范学院等兄弟院校代表进行审阅,并提出修改意见。修改后于同年12月在上海由华南工学院誉文德、莫之光、南京化工学院杨浩芳等同志复审定稿。

本书是上海化工学院物理化学教研组在张江树同志主编的《物理化学及胶体化学》的基础上,结合近年来的教学实践,重新编写而成。全书共十七章,其中上册有气体、热力学第一定律与热化学、热力学第二定律、相平衡、溶液的热力学、化学平衡等六章;中册有统计热力学、表面化学、化学动力学、电化学、胶体化学等五章;下册有晶体、量子力学基础、化学键与分子间力、分子的电性与磁性、双原子分子光谱、多原子分子光谱等六章。在编写中力求做到:以主要篇幅阐述本学科的基本理论、基本概念和基本方法,适当反映在这门学科中近代的进展,并注意理论在化工上的应用。本书可作为化工类专业物理化学课程以及结构化学课程的试用教材。

本书的完成是许多同志共同努力的结果。其中陆兆镔同志编写了第十二章晶体,并参加了部分修改工作。吕瑞东、张钦甫两同志负责收集全书附录与习题,并汇编习题答案。还有陆曜南、宦全根、邹文樵、张开琴等同志协助进行了部分收集资料与编写工作。

教研组的其他同志也都在不同程度上参加了讨论、解题、誊写、制图等环节。

由于水平限制,肯定有不少缺点以至错误,希读者提出批评或修改意见。

编 者

1978.12.28

上册目录

绪论	1
第一章 气体	3
§ 1-1 引言	3
§ 1-2 理想气体状态方程	4
§ 1-3 分压定律与分容定律	12
§ 1-4 实际气体	16
§ 1-5 范德华方程	20
§ 1-6 气体的液化	26
§ 1-7 状态方程对液化过程的应用	31
§ 1-8 p - V - T 关系的普遍化计算	35
§ 1-9 对应状态原理	39
*§ 1-1 气体分子运动学说	41
*§ 1-2 分子间力与位能函数	45
*§ 1-3 维里方程	48
*§ 1-4 偏心因子	50
习题	57
第二章 热力学第一定律与热化学	61
§ 2-1 引言	61
§ 2-2 热力学的一些基本概念	62
§ 2-3 热力学第一定律	68
§ 2-4 焓	75
§ 2-5 热容	78
§ 2-6 理想气体的内能和焓	84
§ 2-7 焦耳-汤姆逊效应	90
§ 2-8 相变热	93
§ 2-9 化学反应热效应	95

§ 2-10	燃烧热与生成热	100
§ 2-11	反应热与温度的关系	105
*§ 2-1	热力学第一定律对敞开系统的应用 $\int \delta$	109
*§ 2-2	实际气体焓随压力的变化	112
*§ 2-3	离子生成热	117
*§ 2-4	溶解热与混合热	118
*§ 2-5	应用举例	121
	习题	130
第三章	热力学第二定律	137
§ 3-1	引言	137
§ 3-2	热力学第二定律	139
§ 3-3	可逆过程	143
§ 3-4	卡诺循环与卡诺定理	146
§ 3-5	克劳修斯不等式	152
§ 3-6	熵	156
§ 3-7	熵与平衡	162
§ 3-8	自由能与自由焓	165
§ 3-9	热力学基本方程	173
§ 3-10	麦克斯韦关系式	176
§ 3-11	逸度 γ	179
*§ 3-1	热力学绝对温标	187
*§ 3-2	自动过程及其判断	189
*§ 3-3	热力学图表	192
*§ 3-4	热力学函数的普遍化计算方法	196
*§ 3-5	热量的有效利用	199
	习题	202
第四章	相平衡	207
§ 4-1	引言	207
§ 4-2	单元系的气液平衡	208
§ 4-3	单元系的相图	212

§ 4-4 克拉佩龙方程式	215
§ 4-5 偏摩尔性质	219
§ 4-6 吉布斯-杜亥姆方程	225
§ 4-7 化学位与平衡准则	226
§ 4-8 混合物中组分的逸度(1)	234
§ 4-9 相律	235
I. 气液平衡	239
§ 4-10 理想溶液的气液平衡, 拉乌尔定律	241
§ 4-11 正偏差和最低恒沸点	252
§ 4-12 负偏差和最高恒沸点	258
§ 4-13 气体在溶剂中的溶解度, 亨利定律	261
§ 4-14 活度(1)	266
II. 液液平衡	272
§ 4-15 部分互溶系统	273
§ 4-16 部分互溶系统的气液平衡	276
III. 液固平衡	280
§ 4-17 有最低共熔混合物的系统	282
§ 4-18 生成化合物的系统	289
§ 4-19 固态溶液	293
*§ 4-1 三元系气液平衡相图	296
*§ 4-2 三元部分互溶系统	301
*§ 4-3 三元盐-水系统	308
*§ 4-4 有三元最低共熔混合物的系统	311
习题	312
*第五章 溶液的热力学	319
*§ 5-1 引言	319
*§ 5-2 理想溶液	321
*§ 5-3 混合物中组分的逸度(2)	329
*§ 5-4 活度(2)	333
*§ 5-5 吉布斯-杜亥姆方程对活度系数的应用	339
*§ 5-6 过量函数	342

*§ 5-7	正规溶液与无热溶液	348
*§ 5-8	气液平衡计算	358
*§ 5-9	稀溶液的依数性	363
	习题	369
第六章	化学平衡与热力学第三定律	373
§ 6-1	引言	373
§ 6-2	平衡常数及其应用	375
§ 6-3	反应自由焓与等温方程式	379
§ 6-4	热力学第三定律	388
§ 6-5	标准焓与平衡常数计算	392
§ 6-6	温度对平衡常数的影响	396
*§ 6-1	热力学第三定律的推论	402
*§ 6-2	同时平衡	404
	习题	411
	习题答案	417
附录 1	临界参数与偏心因子	424
附录 2	(1) $Z^{(0)}$值	426
	(2) $Z^{(1)}$值	428
附录 3	各种气体自 25°C 至某温度的平均恒压热容	430
附录 4	(1) $\left[\frac{H^* - H}{RT_0}\right]^{(0)}$ 值	431
	(2) $\left[\frac{H^* - H}{RT_0}\right]^{(1)}$ 值	432
附录 5	(1) $[\lg \Phi]^{(0)}$值	434
	(2) $[\lg \Phi]^{(1)}$值	436
附录 6	安托因式常数	438
附录 7	热力学数据表	440
	I 物质的标准生成热、标准焓、标准生成自由焓及标准	
	恒压热容	440
	II 物质的标准燃烧热	450
附录 8	国际单位制(SI)	451

绪 论

物理化学又称理论化学。它所研究的问题主要有以下三个方面：

1. 化学反应的方向和限度 研究化学反应以及与之密切相关的相变化、表面化学与电化学过程的方向和限度，是化学热力学与化学统计力学的主要内容，它们都是物理化学的组成部分。所谓限度就是达到平衡，方向就是趋向平衡。因此，研究方向和限度，主要就是研究平衡的规律。化学热力学是从宏观现象出发，运用热力学方法进行研究。化学统计力学则从微观结构出发，运用统计力学方法进行研究。

2. 化学反应的速度 平衡与速度是化学变化的两个最基本的问题，前者决定变化的趋势，后者决定变化的快慢。研究化学反应以及其他有关过程的速度，是化学动力学的主要内容，它也是物理化学的组成部分。化学动力学不仅从宏观上研究浓度、温度等对速度的影响，还要从微观结构上研究反应的机理，并运用统计力学方法，建立反应速度的微观理论。

3. 物质的结构 物质结构是物理化学不可缺少的组成部分。它应用量子力学原理探讨化学键的本质，并通过对分子的电性、磁性和分子光谱的实验测定，研究分子的结构。也包括研究晶体与液体的结构和分子间力。通常遇到的化学变化是一种宏观现象，但从本质上说，它的平衡与速度的规律，都应由物质的微观结构所决定。统计力学则架起联系微观结构与宏观的平衡和速度规律的桥梁。

本书的编排大致从化学热力学开始。在其主要内容相平衡与化学平衡结束后，就介绍统计力学。这样一方面将学过的宏观规

律从微观角度进一步深入；另一方面，在后面的表面化学、化学动力学等章，也可初步应用统计力学的结果。至于所需必要的微观结构知识，一般在普通化学与普通物理中已经具备。电化学放在化学动力学后面，是因为它需要平衡与速度两方面的基础。物质结构放在全书最后，则是为了满足进一步提高理论水平的需要。

从上面介绍的内容可以看出，物理学中的热力学、统计力学和量子力学是物理化学的重要理论基础。化学变化和物理变化有着极为密切的关系。从宏观来看，化学变化时总是不可避免地伴随着温度、压力、体积以及其他物理性质的变化，在一定条件下，还可以与电、光或高能辐射相互转化。从微观来看，化学变化是旧键破坏和新键生成的过程。所谓化学键，其实质就是电子在不同原子核间的某种特殊的运动状态，在这种状态下能量降低，使不同的原子核能稳定地结合在一起。化学反应意味着电子的运动状态发生特殊的改变，当然也包括分子的转动、原子核间的振动等微观运动形态的改变。因此，将物理学应用于化学研究，应能大大加深对化学变化一般规律的认识。例如将热力学第二定律用于化学变化，就得出化学变化方向与限度的规律。又如量子力学是研究微观质点的运动规律的，将量子力学应用于分子中的电子，就阐明了化学键的本质。

本书是一本适用于化工类各专业的教材。除了努力运用辩证唯物主义的观点、方法，着重阐述物理化学的基本原理外，也充分注意到化工的特点。对于那些在化工中有重要应用的内容，如实际气体的状态方程，普遍化计算方法，非理想溶液的热力学，连续过程的动力学，X射线衍射、紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱的应用等，都有所加强。各专业可根据自己的特点，对内容加以选择取舍。每章之后有必要的习题，书后有答案。还将常用数据列成附录供查用。

第一章 气 体

§1-1 引 言

气体、液体和固体是物质的三种主要的聚集状态,其中气体和液体又统称为流体。

物质是由分子构成的。分子是保持原有物质的一切化学性质的最小颗粒。它们一方面都处于永不休止的热运动之中,这种运动的强度随温度升高而增加。另一方面,分子间存在着相互作用,在一般距离下,主要表现为吸引力,仅当两个分子相距很小时,排斥力才显著增长,而使相互碰撞的分子彼此弹开。当热运动与分子间相互作用这两方面的相对强弱程度不同时,物质就呈现不同的聚集状态,并表现出不同的性质。就气体而言,分子热运动很强,起支配作用,因而分子能克服吸引力而充满任何形状容器的整个空间,具有密度小、压缩性大等特性。液体和固体则不同,热运动较弱,分子(或离子)能够借助于吸引力而紧密地聚集在一起,分子间相互作用上升为支配地位。特别是固体,它的分子(或离子)的位置基本上固定在晶格上,热运动主要表现为在平衡位置附近的振动,因而固体总是有一定的外形。液体分子则仍有一定的流动性,因而液体不能维持任意的形状,只能聚集于容器的底部,但在小范围内,分子的排列仍有一定的规则。由于液体与固体的分子已经接近紧密排列,因此它们的压缩性较小,密度则较大。

本章讨论气体的性质,广义地说是流体的性质。它们分为两大类:(1) 平衡性质 指处于平衡状态时的各种特性。其中最基本的是 p - V - T 关系,即一定数量物质的压力、体积与温度间的关

系。它是进一步研究各种热力学性质的基础。在应用时常将这种关系画成图形或列成表格,当然最好是归纳成方程式,称为状态方程。以前学过的 $pV = nRT$ 就是理想气体的状态方程,它适用于温度较高压力较低的气体。(2) 输运性质 当系统处于非平衡态时,将发生动量、热与物质的传递,这些过程称为输运过程。输运性质就是那些与输运过程密切相关的特性,主要有粘度、导热系数、扩散系数等。平衡性质与输运性质在工程上都有重要的应用。本章主要讨论气体的 $p-V-T$ 关系,输运性质则将于第七章有关部分介绍。

应该指出,本章讨论的性质,都是宏观性质,它们是物质的微观结构和运动在不同方面的反映。在本章中,除了着重总结宏观现象的规律外,作为加选内容,也要介绍一些从微观出发,运用统计手段研究宏观规律的方法。这方面最基本的就是气体分子运动学说。它将有助于了解宏观性质的本质,扩大其应用范围。

对于与物理学有一些重复的内容,如理想气体的规律,本章仅作扼要介绍,以便承上启下,而将主要篇幅用于实际气体的性质。至于液体和固体,除在第十二章中着重讨论它们的微观结构外,有些性质如液体的饱和蒸气压、表面张力等,将分散在有关章节介绍。

§ 1-2 理想气体状态方程

气体的压缩性和热胀冷缩的现象是人们所熟知的。在这些现象的基础上,通过实验测定,前人曾总结出一些联系压力(p)、体积(V)、温度(T)和物质的量(n)之间关系的经验规律。这些规律适用于低压下的气体,现分述如下:

波义尔定律 温度恒定时,一定量气体的体积与其压力成反比。这一规律是波义尔(R. Boyle)于1662年得出的。以式表示

为:

$$pV = \text{常数} \quad (T, n \text{ 恒定}) \quad (1-1)$$

以 p 、 V 为坐标作图, 得图 1-1 的双曲线, 如以 pV 乘积对 p 作图, 则得图 1-2 的水平直线。由于温度恒定, 所以它们都称为恒温线。

在研究流体的恒温性质时, 常应用恒温压缩系数, 符号用 β , 定义为:

$$\beta \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1-2)$$

它是恒温时体积随压力变化的相对变化率, 负

号是为了使 β 为正值。不难证明, 符合波义尔定律的气体, $\beta = 1/p$ 。(试自证之)

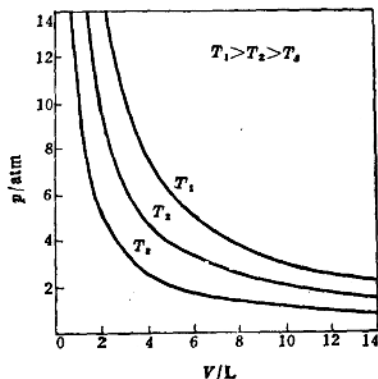


图 1-1 理想气体的 p - V 图

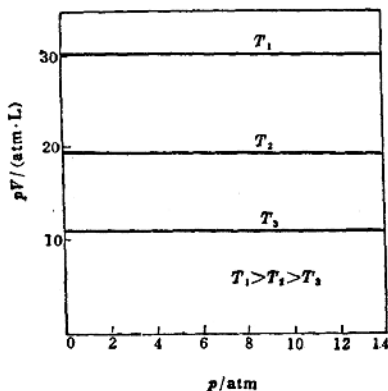


图 1-2 理想气体的 pV - p 图

盖·吕萨克定律 压力恒定时, 一定量气体的体积与温度呈线性关系。这一规律是盖·吕萨克 (J. L. Gay-Lussac) 于 1802 年得出的。用图形表示见图 1-3, 图中直线称为恒压线。由图可见, 所有直线外推至 $V=0$ 时的温度都是 -273°C , 精确值为 -273.15°C 。这个实验规

律有重要意义。如果以 -273.15°C 作为测温的零点, 并仍采用摄氏温度的刻度, 其结果将只是横坐标的左移, 在此基础上所建立的温标(温标指温度的数值表示法), 称为理想气体绝对温标。在第三章中, 我们将证明它与热力学绝对温标一致。这两种温标的温度称为热力学温度, 有时称为绝对温度, 它的单位名称为“开”(开尔文), 单位符号为“K”, 它是国际单位制(SI)的基本单位之一。摄氏温标的温度则称为摄氏温度, 单位名称为“摄氏度”, 单位符号为“ $^{\circ}\text{C}$ ”。热力学温度与摄氏温度的关系为:

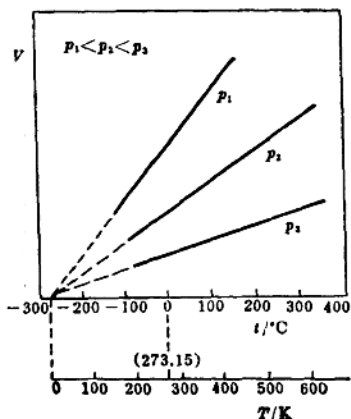


图 1-3 理想气体的 V - T 图

热力学温度与摄氏温度的关系为:

$$T/\text{K} - 273.15 = t/^{\circ}\text{C}$$

式中 T 代表热力学温度, t 代表摄氏温度。

引入了绝对温标, 则图 1-3 中所有直线都将通过原点。以式表达为:

$$V/T = \text{常数} \quad (p, n \text{ 恒定}) \quad (1-3)$$

这样盖·吕萨克定律可以表达为: 在恒定的压力下, 一定量气体的体积与其热力学温度成正比。

在研究流体的恒压性质时, 常应用热膨胀系数, 符号用 α , 定义为:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right), \quad (1-4)$$

它是恒压时体积随温度变化的相对变化率。可以证明, 符合盖·吕

萨克定律的气体, $\alpha = 1/T$, 而图 1-3 中恒压线的斜率即为 αV 。(试自证之)

阿伏加德罗定律 在一定的温度与压力下, 同体积的任何气体的摩尔数相同。已知 1 mol 的任何物质含有 6.022×10^{23} 个分子(这一数值称为阿伏加德罗常数, 符号用 N_A), 因此, 这一规律又可表达为: 在一定的温度与压力下, 同体积的任何气体的分子数相同。这个由阿伏加德罗(A. Avogadro)于 1811 年得出的规律, 可以用式子表达如下:

$$V_m = V/n = \text{常数} \quad (T, p \text{ 恒定}) \quad (1-5)$$

式中 V_m 是摩尔体积(下标 m 代表摩尔)。按照阿伏加德罗定律, 在一定温度、压力下, V_m 应该是一个不依赖于气体化学组成的常数。

理想气体状态方程 上述三个经验定律, 总共涉及了四个变量 p 、 V 、 T 、 n 。每一个定律反映了气体行为的一个侧面。如果综合考虑, 由于 V 可表达为 p 、 T 、 n 的函数, 写出全微分式,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, p} dn$$

式中三个偏导数按三个定律分别为: $-V/p$ 、 V/T 与 V/n ,

$$dV = -(V/p)dp + (V/T)dT + (V/n)dn$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} - \frac{dT}{T} - \frac{dn}{n} = d \ln \left(\frac{pV}{nT} \right) = 0$$

$$\frac{pV}{nT} = \text{常数}$$

这是三个定律综合的结果。根据阿伏加德罗定律, 一定 T 、 p 、 V 时任何气体有相同的 n , 因此式中常数应对各种气体都一样, 用符号“ R ”代表, 称为通用气体常数, 上式变为:

$$pV = nRT \quad (1-6)$$

式(1-6)称为理想气体状态方程。从宏观上说, 在任何情况下

都遵循 $pV = nRT$ 规律的气体就是理想气体；从微观上说，理想气体的分子虽然和一切气体的分子一样进行着热运动并不断地互相碰撞，但是却可以看作是没有大小的也没有吸引力的弹性质点，仅仅在碰撞的那一瞬间，存在着弹性的排斥力，因而使碰撞是完全弹性的碰撞。（参阅 *§ 1-1 气体分子运动学说。）只是应该指出，理想气体分子虽可看作质点，却仍有着一定的化学组成，一定的内部结构。实际的气体当然是不能满足这些条件的，可是低压下的气体，分子间距很大，分子本身大小相对于整个气体的体积可以略去不计，分子间的吸引力也极为微弱，这时就可近似地看作理想气体。一般来说，任何温度下，当压力愈接近于零时，就愈接近理想

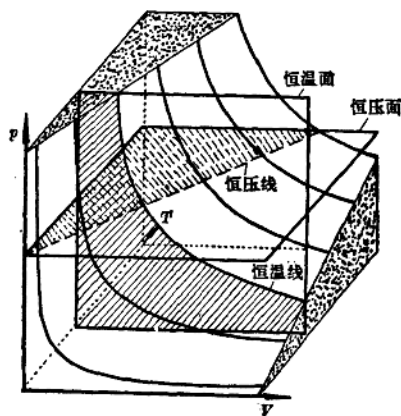


图 1-4 理想气体的 p - V - T 曲面

气体，式(1-6)的适用性愈好，在同样压力下则高温时式(1-6)比低温时更符合实际。应该指出，式(1-6)表达的是处于平衡状态时理想气体的 p 、 V 、 T 、 n 之间的相互关系。如以 p 、 V 、 T 为坐标，当 n 一定时，这种关系就表现为曲面，见图 1-4，处于平衡状态的理想气体的 p 、 V 、 T 必定落在这一曲面上。在这一立体图形上截取恒温面或恒压面，与曲面相交，即得图 1-1 的 p - V 恒温线与图 1-3 的 V - T 恒压线。它相当于将理想气体状态方程还原为波义尔定律与盖·吕萨克定律。

理想气体状态方程是一个比三个经验定律更为全面的规律。

对于一定数量的任何气体,只要知道 p 、 V 、 T 中的任意两个,状态就确定了,第三个变量可以通过 $pV = nRT$ 计算出来。在 $pV = nRT$ 中,并没有表征不同气体特性的变量,因此,它反映了所有理想气体(很低压力下的气体)的共性。

如果将摩尔数 n 用 m/M 代替(m 是质量, M 是摩尔质量),并结合密度的定义 $\rho = m/V$, 式(1-6)变换成 $pV = mRT/M$, 即得:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \quad (1-7)$$

式(1-7)反映了理想气体密度变化的规律,它表达了质量、体积、温度、压力以及化学组成(表现为摩尔质量 M)之间的函数关系。由上式可知,气体密度与压力成正比,与热力学温度成反比。不同气体的特性反映在摩尔质量(M)上,当气体的摩尔质量愈大时,密度也愈大,密度与摩尔质量成正比。

通用气体常数 R 是由实验测得的,将 p 、 V 、 T 、 n 的实测值代入 $pV = nRT$, 即可求得 R 值。但注意必须代入极低压力下的数据,因为只有这时才能看作理想气体。例如在一定温度下, pV_m 乘积实际上随压力而变化,以 pV_m 对 p 作图,见图 1-5, 外推至 $p=0$, 所得 $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$ 值,才可用来求 R 。由图可见,不同气体具有同样

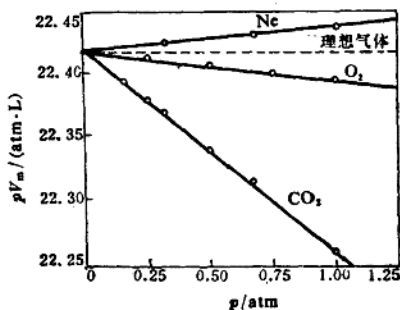


图 1-5 Ne、O₂、CO₂ 的 pV_m - p 图