

高等学校教材

物理化学

(第二版)

金义范 金玳 庄允迪 合编

金玳 金义范 修订



高等教育出版社

(京)112 号

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/金玳,金义范修订.—2版.—北京:高等教育出版社,1997(1998重印)

ISBN 7-04-005938-X

I. 物… II. ①金… ②金… III. 物理化学—高等学校—教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 01065 号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

河北省三河科教印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 12.625 插页 1 字数 320 000

1986 年 3 月第 1 版

1997 年 7 月第 2 版 1998 年 4 月第 2 次印刷

印数 6 115 10 152

定价 12.30 元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换

版权所有,不得翻印

内 容 简 介

本书系根据国家教委 1995 年颁布的工科物理化学(少学时)的教学基本要求,对 1986 年出版的工科《物理化学》(少学时)教材进行了全面地、系统地修定而成。

全书采用 GB 3100~3102-93 国家标准。

本书共七章,内容包括:气体,热力学第一定律、热化学,热力学第二定律、化学平衡,相平衡,表面现象与胶体,电化学,化学反应动力学。书中各章均有习题,书末有附录及习题答案。

本书可供化工机械、化工仪表、防腐、金相、采矿、燃气机等专业大学生做教材使用,也可供其他有关专业做参考书。

第二版 前言

本书自 1986 年发行第一版(金义范、金玳、庄允迪合编)以来,经过了多次印刷,得到广大兄弟院校的热情支持与厚爱,也收到了许多宝贵意见。根据国家教委工科物理化学“八五”教材规划的选题计划,与适用于少学时(80 学时)的工科物理化学课程教学基本要求,对本书进行了修订。

这次修订进一步突出了少学时教材结构的特色,一方面删去了某些专业化过强的内容,使之更着重于基础;另一方面在内容编排上作了适当调整。把热力学第一定律与热化学,以及热力学第二定律与化学平衡结合在一起,在系统上使理论与应用更好地相互对应;并且,考虑到科学性与系统性,对原书的热力学第一定律、表面现象及电化学全部做了重新编写。

随着物理化学学科的发展,对化学动力学中的反应速率理论、催化动力学等方面做了适当的拓宽与加深。其他各章在实用性方面亦有所改进。

全书一律使用最新颁布的国家标准中的量和单位。如标准态压力原订为 $p^\circ = 101325 \text{ Pa}$, 现改为 100 kPa 。考虑到使用者的方便,习题内容尽量不做大的变动(尽量采用第一版的习题)。

本次修订由金玳教授担任主编,并修订第一、二、三、五、七章。金义范教授修订第四、六章。修订过程承蒙大连理工大学张报安教授审阅了全部初稿。

全书由天津大学宋世谟教授详细评审并提出宝贵的修改意见,谨表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中有错误与不当之处,敬请批评指正。

编 者

1994 年 10 月

前 言

本书是根据 1980 年教育部高等学校工科化学教材编审委员会审订的物理化学大纲(草案)中所附 80 学时物理化学教学大纲编写的,前身是大连工学院物理化学教研室金义范和金玳于 1977 年为化工机械、化工自动化仪表专业 80 学时物理化学而编的讲义,除本院学生使用过五届之外,还曾被十余所兄弟院校所采用。1983 年经教育部高等学校工科化学教材编审委员会物理化学编审小组评选,认为可以修改后出版,并请西北工业大学庄允迪参加编写两章。最后由大连工学院物理化学教研室总其成。

全书共分八章。金义范编写热力学第一定律与溶液相平衡两章。金玳编写气体、热力学第二定律、化学平衡与化学反应动力学四章。庄允迪编写表面化学与电化学两章。

本书结合编者多年的教学经验,理论的叙述力求由浅入深,辅以一定量的例题帮助读者加深对基本内容的掌握。全书采用 1984 年国家颁布的法定计量单位,并配有习题。本书可作为化工机械、化工仪表、防腐、金相、采矿及燃气机等专业用物理化学教材。为了适应不同专业的需要,增编有“*”标记的节次,可供自行取舍。

大连工学院薛祚中教授审阅了初稿的一至五章,提出了许多宝贵意见。又经大连工学院物化教研室吴翔副教授(对前五章)及张报安副教授(对后三章)进行了仔细审阅,提出具体修改意见。受高等学校工科化学教材编审委员会物理化学编审小组委托,全稿由华南工学院霍瑞贞同志初审,再经华南工学院莫之光副教授、天津大学宋世谟副教授复审。在此向上述同志及支持本书编写工作的各位同志致以深切的谢意。

由于编者水平所限,书中难免有不足之处或错误,欢迎广大读者批评指正。

编者于大连 1984 年 7 月

责任编辑	王蕙婵
封面设计	王 喆
责任绘图	社外、社内彭红
版式设计	杨凤玲
责任校对	康晓燕
责任印制	杨 明

目 录

第一章 气体	(1)
§ 1-1 物质的聚集状态	(1)
§ 1-2 气体分子的能量分布	(3)
§ 1-3 理想气体状态方程式	(4)
§ 1-4 低压混合气体	(6)
§ 1-5 实际气体对理想气体的偏差	(9)
§ 1-6 范德华方程式	(11)
§ 1-7 气体的液化与临界状态	(13)
§ 1-8 普遍化压缩因子图	(16)
习题	(20)
第二章 热力学第一定律、热化学	(23)
§ 2-1 热力学的研究对象和方法	(23)
§ 2-2 热与功	(28)
§ 2-3 热力学第一定律、内能	(36)
§ 2-4 各种过程的 $\Delta U, Q, W, \Delta H$	(39)
§ 2-5 热容	(44)
§ 2-6 绝热过程	(47)
*§ 2-7 稳定流动系统的热力学第一定律	(55)
*§ 2-8 节流膨胀	(60)
§ 2-9 化学反应的热效应	(63)
§ 2-10 标准反应热效应	(68)
§ 2-11 反应热与温度的关系	(74)
§ 2-12 相变化的热与功	(80)
习题	(82)
第三章 热力学第二定律、化学平衡	(86)
§ 3-1 热力学第二定律的叙述法	(87)
§ 3-2 卡诺循环与卡诺定理	(89)

§ 3-3	热力学第二定律的数学式、熵	(95)
§ 3-4	熵变的计算	(97)
§ 3-5	熵与过程的方向性	(108)
§ 3-6	熵的统计意义	(111)
§ 3-7	热力学第三定律、标准熵	(112)
*§ 3-8	冷冻原理及应用	(118)
§ 3-9	亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能	(126)
§ 3-10	物理变化过程 ΔA 与 ΔG 的计算	(134)
§ 3-11	化学反应方向的判断准则	(143)
§ 3-12	标准生成吉布斯自由能与反应的标准吉布斯自由 能变化	(149)
§ 3-13	范特荷甫等温方程式	(152)
§ 3-14	温度对平衡常数的影响	(159)
习题		(169)
第四章	相平衡	(172)
I	纯物质相平衡	(172)
§ 4-1	液体的饱和蒸气压和沸点	(172)
§ 4-2	纯物质相平衡的热力学	(174)
§ 4-3	纯物质相平衡图举例	(179)
II	二元系统的相平衡	(181)
§ 4-4	混合物和溶液的浓度表示法	(182)
§ 4-5	溶剂的蒸气压与溶液浓度的关系——拉乌尔定律	(184)
§ 4-6	气体在液体中的溶解度	(191)
§ 4-7	二元液态系统的蒸气压—组成图	(196)
§ 4-8	二元混合物的沸点—组成图	(201)
§ 4-9	液态混合物的精馏	(207)
§ 4-10	混合物和溶液中各组分的化学势	(210)
§ 4-11	相律	(217)
§ 4-12	二元凝聚系统的相平衡	(223)
III	三元凝聚系统的相平衡	(229)
*§ 4-13	溶质在两个不互溶液体中的分配——分配定律	(229)

§ 4-14 三元系统的组成表示法	(231)
§ 4-15 三元系统平衡相图举例	(233)
习题	(234)
第五章 表面现象与胶体	(238)
§ 5-1 比表面自由能(表面张力)	(239)
§ 5-2 纯液体的表面现象	(242)
§ 5-3 溶液表面的吸附	(251)
§ 5-4 固体表面的润湿现象	(253)
§ 5-5 固体表面对气体的吸附	(255)
§ 5-6 吸附等温方程式	(258)
§ 5-7 固体在溶液中的双电层结构	(261)
§ 5-8 胶体分散系统的特征	(263)
§ 5-9 溶胶的制备与胶团结构	(264)
§ 5-10 溶胶的性质	(266)
习题	(267)
第六章 电化学	(269)
I 电解质溶液	(269)
§ 6-1 电导率	(269)
§ 6-2 电导的测定	(270)
§ 6-3 摩尔电导率、无限稀释摩尔电导率	(272)
§ 6-4 离子在电场中的迁移	(275)
§ 6-5 离子的平均活度系数和离子强度	(277)
II 可逆电池	(284)
§ 6-6 原电池及可逆电池	(285)
§ 6-7 电动势的产生及其测定	(289)
§ 6-8 可逆电池的热力学	(294)
§ 6-9 电极势的测定和电极的种类	(298)
§ 6-10 浓差电池	(308)
III 不可逆电化学过程	(310)
§ 6-11 分解电势	(310)
§ 6-12 极化现象与超电势	(311)

习题	(313)
第七章 化学反应动力学	(315)
§ 7-1 反应速率的表示法	(316)
§ 7-2 反应速率方程式、反应级数及反应分子数	(317)
§ 7-3 反应速率方程的积分式与反应级数的测定	(320)
§ 7-4 复杂反应的动力学分析	(335)
§ 7-5 连锁反应	(347)
§ 7-6 反应速率与温度的关系,活化能	(351)
§ 7-7 反应速率理论简介	(365)
§ 7-8 催化剂对反应速率的影响	(372)
§ 7-9 催化反应动力学	(377)
习题	(381)
附 录	(385)
附表 1 某些物质的标准生成热、标准生成吉布斯自由能、 标准熵和热容	(385)
附表 2 某些有机化合物的标准燃烧热	(388)
习题参考答案	(388)

第一章 气体

物理化学是从物质的物理现象与化学现象之间的关系入手,探求化学变化规律的一门科学。物质都是以一定的聚集状态而存在于自然界,因此我们需要对物质的状态有确切的了解才能进一步研究它在化学变化、以及伴随发生的物理状态变化与相变化的规律。所指物理变化包括许多物理参量的改变。然而,对于一定物质的量和一定的聚集状态而言,描述状态的最基本参数为 p , V , T 。物理化学研究的对象主要有三种聚集状态:固态、液态和气态。一般而言,固体和液体随 p , V , T 变化引起的性质改变较小,可以忽略。因此,本章我们主要讨论气体的性质。

§ 1-1 物质的聚集状态

人们通常接触到的物质,可以气态、液态、固态三种不同聚集状态而存在。

从微观上分析,物质是由大量分子所构成的。每个分子都在不断地作无规则的运动(统称为分子热运动),热运动有使分子间相互分散的倾向;另一方面,分子间又存在引力和斥力。有公式表明,气体分子间的引力与斥力皆随分子间距离的增大而减弱。相对地说,引力随距离变化比斥力更缓慢。因此,除非分子与分子足够靠近,才使斥力不容忽视,甚至远远超过引力。在通常情况下,分子间相互作用力还是以引力为主。这种相互的吸引作用,使分子之间有彼此聚集的倾向。在一定条件下,物质处于何种聚集状态,取决于上述两种倾向的相对大小。

气态:物质处于气态时,温度比较高,分子热运动较剧烈,分子以相互分散为主要倾向。分子能向容器的全部空间扩散,分子之间较大的空隙,因而气体具有可压缩的特点。

气体分子对容器壁的碰撞,使器壁受到力的作用。虽然对每个分子来讲,这种碰撞是间歇的,但对大量分子统计平均的结果,器壁始终受到力的连续作用。

垂直作用在单位面积上的力称为压力(亦称压强),用 p 来表示。压力是强度性质(即与物质的量无关)。压力的单位为 Pa(帕斯卡), $1\text{Pa}=1\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ 。过去沿用的压力单位为 atm(大气压),换算关系 $1\text{atm}=101\,325\text{Pa}$ 。

与分子运动有直接关系的另一个重要物理量是温度,用 T 来表示。温度也是强度性质。SI 单位为 K,即 Kelvin(开尔文)。与习惯用的摄氏温度的关系是 $t/^{\circ}\text{C}=(T/\text{K})-273.15$ 。

描述气体状态还有一个物理量——体积,用 V 来表示,单位用 $\text{m}^3, \text{dm}^3, \text{cm}^3$ 等。体积具有广延性质(即与物质的量成正比)。描写一定量气体所处的状态,数学上可用函数关系来表示:

$$f(p, V, T)=0 \quad (1-1)$$

固态:温度低于熔点时物质以固态存在。低温下分子的热运动不足以克服分子间引力的束缚,以分子的聚集占主导。分子按一定规律排列起来,仅能在很小的范围内振动。大多数形成一定晶型,分子以晶格能维系在一起。固体自身可保持一定的外形,并占有一定的空间。较强的分子间力使分子尽量密集,分子间空隙很小,因而很不易压缩。

液态:液态介乎气态与固态之间。液体的分子间引力不足以将分子束缚在固定位置上振动,分子热运动的强度又不足以使分子摆脱引力的束缚而在整个容器范围内运动。然而,液体可以流动,无一定的形状,受地心引力的作用沉于整个容器之底部,以容器的形状为它的外形。与气态比较,液态和固态的可压缩性都很

小。

同一种物质的三态之间,通过条件的改变可以相互转化。从能量的角度考察:气态分子所具有的能量最高,液态次之,固态最低。所以由固→液→气,须要吸收能量。反之,由气→液→固将放出能量。作用于分子间的这一对矛盾的力(吸引力与排斥力),是构成三态区别的主要原因。以下将主要讨论气体的性质。

§ 1-2 气体分子的能量分布

物理化学所研究的对象是将物质世界划分出的一小部分,称为系统。系统由为数众多的分子所构成,数量级约为 10^{23} 个分子(1 mol 含 6.023×10^{23} 个分子)。每个分子所具有的能量是各不相同的。大家在前修课程中已了解到,分子有平动能、转动能、振动能,更深层次的能量形式还有电子能、核能。从微观看,能量都是按能级分布的。所以,能量的改变都是量子化的。尽管分子所具有的能量千差万别,但借助于统计力学,可将分子纷繁的微观状态求得统计平均。其中分子能量的最可几分布,就是麦克斯韦-玻耳兹曼(Maxwell-Boltzmann)能量分布式。画成图形,如图 1-1 中的曲线所示。图中横坐标为能量值,纵坐标为具有 E 能量到 $E + dE$ 之间的分子分数。由图可见,一定温度下能量很高的分子分数很小;而能量为零的分子也不存在。最大多数分子是分布在最高点附近的能量值范围内。图 1-1 描述了分子在三维空间运动的能量分布。分子的二维运动能量分布式较为简单,可表达为

$$\frac{dN_E}{N_A} = \frac{1}{RT} e^{-E/RT} dE \quad (1-2)$$

式中 N_A 为 1 mol 气体的分子数目,即阿伏加德罗常数; R 为摩尔气体常数; N_E 为 1 mol 气体中,具有能量 E 以上的分子数目。将(1-2)式从能量 E 到 ∞ 区间积分,可得

$$\frac{N_E}{N_A} = c e^{-E/RT} \quad (1-3)$$

式中 $e^{-E/RT}$ 称为玻耳兹曼因子。可以证明,在三维运动的分子能量分布公式中也有此因子,它是自然界客观规律的反映。因此,在物理化学以后各章中,将多次出现这一重要因子的形式。

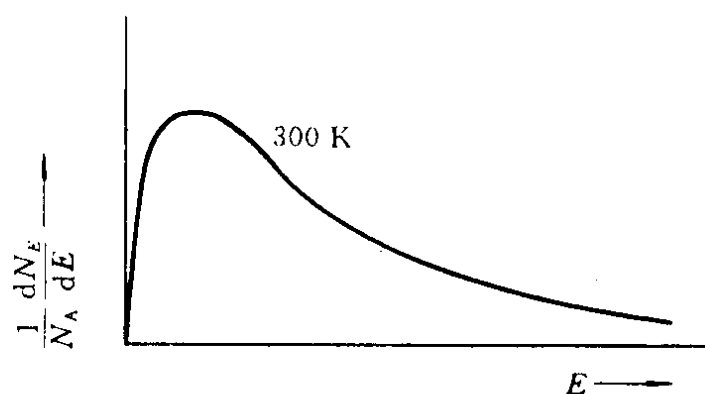


图 1-1 玻耳兹曼能量分布图

§ 1-3 理想气体状态方程式

描述气体 p, V, T 间关系的最简单公式即理想气体状态方程,

$$pV = nRT \quad (1-4)$$

R 为摩尔气体常数,其值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1-4)式近似地适用于温度较高,压力较低的任何气体。可以这样定义:在任何压力下均符合这一方程的气体称之为理想气体。真正的理想气体是不存在的,但是理想气体方程具有重要的理论意义。当实际气体在压力较低时,从微观角度可以认为:(1)分子间无相互作用力;(2)分子本身的体积为零。通常将这两点作

为理想气体的基本假设条件。所谓压力较低也因物质性质不同各异,如 H_2, N_2 等不易液化气体,纵然压力高达 5000 kPa,其 p, V, T 关系仍可粗略符合(1-4)式。但对一些易液化的气体,如 CO_2, NH_3 等,虽然只有 500 kPa,已远远偏离(1-4)式。然而通常 $p < 1000$ kPa,只要温度不是太低,工业上仍然广泛应用(1-4)式。在这样条件下按(1-4)式计算所得的结果与实验值偏差最多为 $\pm 5\%$ 。在工程设计中,常常允许误差达 10%,所以(1-4)式仍是十分重要的气体状态方程式。在本书以下各章中,均以理想气体状态方程式来处理气体状态变化的 p, V, T 关系。

例 1-1 某鼓风机每小时输送气量为 1680 m^3 ,气体进入风机时表压 $p_{\text{表}} = 20 \text{ kPa}$ ($p_{\text{表}}$ 为实际压力表之读数, $p_{\text{表}} = p - 101\,325 \text{ Pa}$,即气体压力与大气压力之差值), $T = 300 \text{ K}$ 。若同一风机,当气温下降 10 K,入口压力不变时,输送气量将会发生怎样的变化?

[解] V, p 不变, $T_2 = 290 \text{ K}$, 根据(1-4)式可得 $n_1 RT_1 = n_2 RT_2$

所以
$$n_2 = \frac{T_1}{T_2} n_1 = 1.03 n_1$$

答:温度下降 10K,输气量增加 3%。

例 1-2 贮气柜内存放氯乙烷 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})]$,气柜容积为 100 m^3 ,在 298 K 时柜内压力为 120 kPa(可忽略气柜中水封的水蒸气压力),问:(1)气柜中有多少 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$? (2)气体密度为多少? (3)若需 400 mol 氯乙烷,需要放出多少 m^3 的气体(氯乙烷的摩尔质量为 $64.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)?

[解] 气柜中气体物质的量为 $n = \frac{pV}{RT}$

$$\begin{aligned} \therefore (1) \quad n &= 120 \text{ kPa} \times 100 \text{ m}^3 / (8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298\text{K}) \\ &= 4.84 \times 10^3 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad \text{气体的密度 } \rho &= \frac{nM}{V} \\
 &= \frac{4.84 \times 10^3 \text{ mol} \times 64.5 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{100 \text{ m}^3} \\
 &= 3.12 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}
 \end{aligned}$$

(3) 若用 400 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{nRT}{p} = \frac{400 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{120 \text{ kPa}} \\
 &= 8.26 \text{ m}^3 \quad (\text{因为 } 1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}, 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2})
 \end{aligned}$$

§ 1-4 低压混合气体

自然界中存在的气体很少是纯净的。对于气体混合物又如何描述呢？通常用两种方法：一是利用分压力；另一是利用分体积来描述。

(一) 分压定律

1801 年道尔顿(Dalton)提出分压定律：低压混合气体的总压力，等于处在同样体积和相同温度下各种气体单独存在时的压力之和。

这一说法势必要求各种气体之间无相互影响，因而只能适用于低压混合气体。

如今人们又提出一个适用于非理想气体的分压力定义：组分 B 的分压力 p_B 为混合气体总压力 p 与 B 气体的摩尔分数之积

$$p_B = py_B \quad (1-5)$$

$$\text{任意混合气} \quad \sum_B y_B \equiv 1$$

所以 $p_A + p_B + p_C + \cdots = p(y_A + y_B + y_C + \cdots)$

所以
$$p = \sum_B p_B \quad (1-6)$$

这一结果自然也包括道尔顿分压定律。

如果任一种气体皆符合理想气体状态方程,则对各种气体亦有 $p_B V = n_B RT$ 。混合气体物质的量 $n = \sum_B n_B = n_A + n_B + n_C + \dots$

以后各章我们直接用(1-5)式来定义分压力,无论是理想气体或实际气体总是成立的,分压力的求得,即可通过实验测定总压与该种气体的物质的量分数之积来计算。

例 1-3 合成氨原料气的成分是 $y(\text{H}_2) = 0.75$, $y(\text{N}_2) = 0.25$ 。求此原料气在 100 kPa 及 300 K 时的密度。

[解] 由题给条件 $y(\text{H}_2) = 0.75$, $y(\text{N}_2) = 0.25$, 混合气体的压力、温度已知,当成理想气体处理,1 m³ 气体物质的量

$$\sum_B n_B = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \text{ kPa} \times 1 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 40.09 \text{ mol}$$

混合气体的平均摩尔质量

$$\begin{aligned} M_{\text{mix}} &= 0.75 \times 2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.25 \times 28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.5 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

所以 混合气体的密度

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\sum_B n_B \times M_{\text{mix}}}{V} = \frac{40.09 \text{ mol} \times 8.5 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ m}^3} \\ &= 0.34 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

例 1-4 抽空的密闭容器中,放入 1 mol N₂O₄(g),恒温 298 K,达平衡后测得压力为 203 kPa。已知分解反应 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$,在 298 K 时的平衡常数 $K_p = 11652 \text{ Pa}$,试求在此条件下平衡时 N₂O₄ 的摩尔体积。

[解] 求摩尔体积须知道容器的体积,和物质的总量。应先