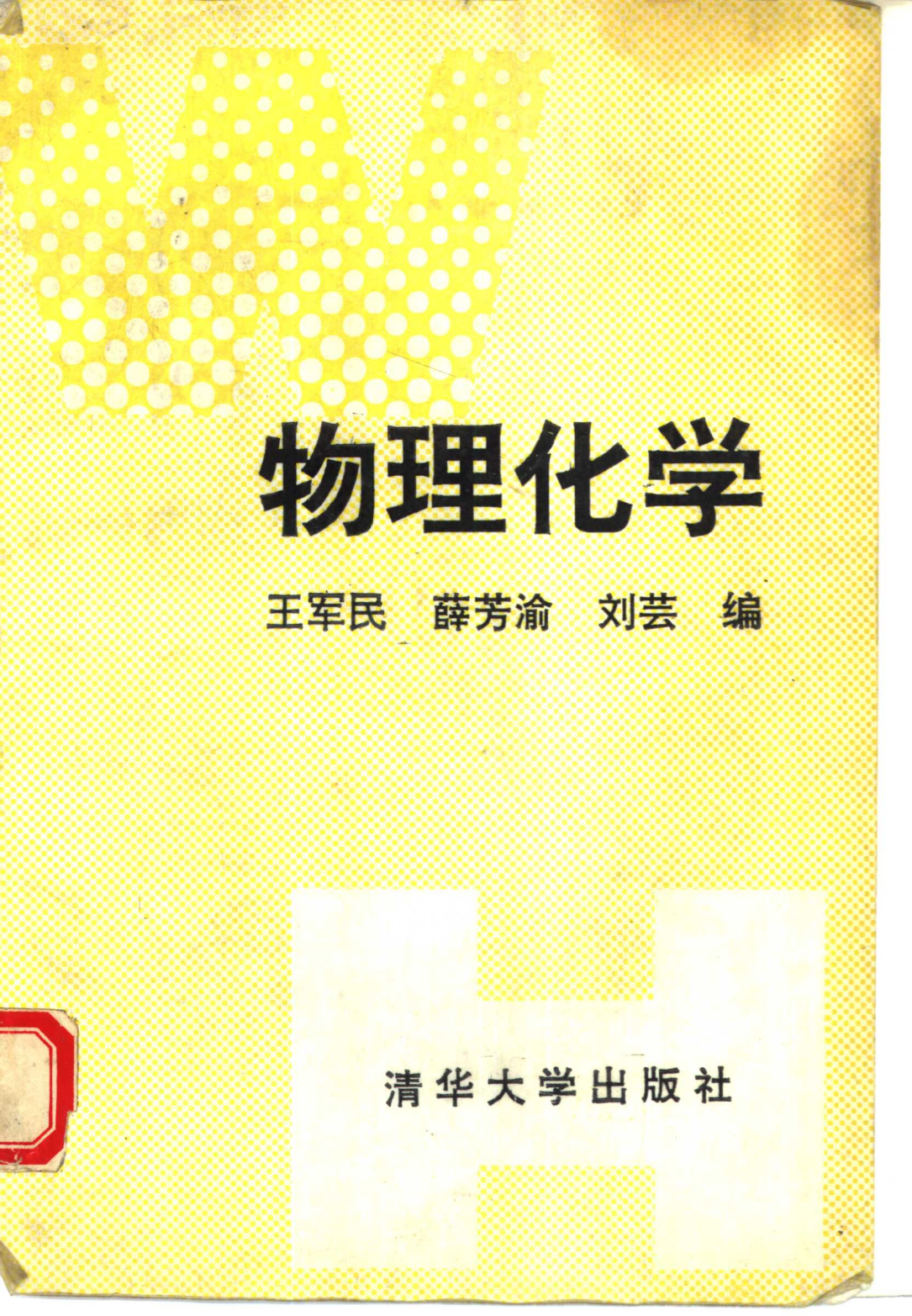




物理化学

王军民 薛芳渝 刘芸 编



清华大学出版社

物 理 化 学

王军民 薛芳渝 刘 芸 编

清华大学出版社

内 容 简 介

本书是高等工科院校少学时物理化学教材,在清华大学讲授多年。本着“加强基础,精选内容”的原则,着重介绍物理化学的基本概念、主要理论和研究方法。

全书包括热力学第一和第二定律、液体混合物与溶液、相平衡、化学平衡、电化学、界面现象与胶体化学、化学动力学等8章。书末附8个附录,列出了国际单位制和物理化学中的基本数据。每章均列举了典型的例题与习题。

本书叙述力求严谨、简炼。书中全面采用《中华人民共和国国家标准 量和单位》所规定的有关的量的名称、符号和单位。

读者对象:高等工科院校环境、材料、生物等专业师生。

(京)新登字 158 号

物 理 化 学

王军民 薛芳渝 刘 芸 编

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

北京密云胶印厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

☆

开本: 850×1168 1/32 印张: 14 1/8 字数: 366 千字

1993 年 6 月第 1 版 1993 年 6 月第 1 次印刷

印数: 0001—4000

ISBN 7-302-01170-2/O · 132

定价: 7.90 元

前 言

本书是按照高等工业学校理论教学 80 学时,实验教学 10 学时,少学时的物理化学课程基本要求编写的。全书包括热力学第一定律、热力学第二定律、液体混合物及溶液、相平衡、化学平衡、电化学、界面现象及胶体化学、化学动力学共 8 章。不含有关气体的章节,因按规定此部分内容已在普通物理课中讲授。

物理化学主要研究化学反应、相转变以及其它有关物理变化的基本原理。对工科学生来说重点是平衡的规律和变化速率的规律。根据教学大纲规定的要求,本着“加强基础,精选内容”的原则,使同学牢固掌握热力学方法和某些宏观反应动力学规律,因此对这些内容的基本概念、主要理论和研究方法力图阐述清楚。

本书采用《中华人民共和国国家标准》GB 3100-86,GB 3101-86,GB 3102.1-86—GB 3102.13-86 推荐的量的名称、符号和单位的名称、符号以及有关的原则,这样避免了物理化学中量、单位混乱现象,澄清某些不正确的概念。

本书例题经过仔细的精选,类型比较典型齐全,每章后面附有相当数量的思考题及习题,这些对学生运用所学过的知识,提高分析和思维能力、解决实际问题的能力是十分必要的。

本书由刘芸主编,参加编写的人员有:王军民(第一、五、七章)、薛芳渝(第二、三、四、八章)刘芸(第五章、前言),书中第二章、第四章中部分内容取材于朱文涛、缪培松编写的《物理化学》讲义。另外,在本书编写过程中,宋心琦教授、许保玖教授等,给予了热情的支持和帮助,提出了许多宝贵的建议,在此表示衷心感谢。

限于编者的水平,书中内容取材不当,叙述不清,纰漏甚至错误之处在所难免,望读者不吝指正。

编者 1992.2

目 录

第一章 热力学第一定律	1
§ 1.1 热力学的方法、特点及化学热力学	1
§ 1.2 热力学的基本概念	2
§ 1.3 热力学第一定律	6
§ 1.4 可逆过程与体积功	9
§ 1.5 焓	16
§ 1.6 热容	18
§ 1.7 热力学第一定律的应用	20
§ 1.8 反应热效应	28
§ 1.9 几种反应的摩尔焓变	33
§ 1.10 反应热效应与温度的关系——基尔霍夫定律	40
习题	43
第二章 热力学第二定律	49
§ 2.1 宏观实际过程的不可逆性	50
§ 2.2 热力学第二定律的经典表述形式	52
§ 2.3 卡诺循环和卡诺定理	53
§ 2.4 熵	57
§ 2.5 克劳修斯不等式和熵增加原理	59
§ 2.6 熵变的计算	63
§ 2.7 热力学第三定律与规定熵	72
§ 2.8 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	77
§ 2.9 吉布斯函数变的计算	81
§ 2.10 热力学基本关系式及其应用	83
习题	92
第三章 液体混合物与溶液	96
§ 3.1 偏摩尔量	98

§ 3.2	化学势	100
§ 3.3	气体的化学势	104
§ 3.4	液体混合物的组成与溶液浓度表示法	108
§ 3.5	拉乌尔定律和理想液体混合物	110
§ 3.6	亨利定律和理想稀薄溶液	116
§ 3.7	理想稀薄溶液的依数性	123
§ 3.8	非理想液体混合物及溶液的化学势	132
	习题	136
第四章	相平衡	140
§ 4.1	相律	140
§ 4.2	单组分系统的相图及克拉贝龙方程	146
§ 4.3	两组分液体混合物的相图	153
§ 4.4	两组分部分互溶系统的相图	163
§ 4.5	分配定律与萃取	165
§ 4.6	两组分固-液系统的相图	167
§ 4.7	生成固溶体的两组分固-液系统相图	173
§ 4.8	两组分系统复杂相图及其应用	177
	习题	179
第五章	化学平衡	186
§ 5.1	化学反应的方向和限度	186
§ 5.2	标准平衡常数及平衡组成的计算	191
§ 5.3	化学反应的标准摩尔吉布斯函数变	201
§ 5.4	平衡移动	207
§ 5.5	同时平衡	218
	习题	221
第六章	电化学	227
§ 6.1	电解质溶液的导电机理和法拉第电解定律	227
§ 6.2	离子的电迁移和离子迁移数	230
§ 6.3	电解质溶液的电导	235
§ 6.4	离子独立移动定律及离子摩尔电导率	240
§ 6.5	电导测定的应用	243
§ 6.6	强电解质溶液的活度	247

§ 6.7	电池及其表示方法	254
§ 6.8	可逆电池与可逆电极	256
§ 6.9	电池的热力学——电池电动势与热力学函数变 之间的关系	262
§ 6.10	电极电势与电池电动势	267
§ 6.11	电池电动势的计算	270
§ 6.12	电动势测定的应用	274
§ 6.13	分解电势与超电势	281
§ 6.14	极化现象和超电势	284
§ 6.15	浓差极化	288
§ 6.16	电化学极化(活化超电势)	289
	习题	290
第七章	界面现象与胶体化学	295
§ 7.1	比表面积吉布斯函数与表面张力	296
§ 7.2	液体的表面现象	301
§ 7.3	气-固表面的吸附作用	307
§ 7.4	吸附等温式	311
§ 7.5	固体-溶液界面的吸附	321
§ 7.6	表面活性物质和溶液表面的吸附现象	326
§ 7.7	表面活性剂及吸附的应用	331
§ 7.8	分散系统的分类	334
§ 7.9	溶胶的动力性质及光学性质	336
§ 7.10	溶胶的电学性质	340
§ 7.11	溶胶的稳定性	345
	习题	350
第八章	化学动力学基础	356
§ 8.1	化学反应的速率	357
§ 8.2	化学反应的速率方程式和反应级数	360
§ 8.3	简单级数反应的速率方程式	363
§ 8.4	反应级数的实验确定	372
§ 8.5	温度对反应速率的影响	377
§ 8.6	实验活化能	381

§ 8.7	反应速率理论简单介绍	386
§ 8.8	典型的复合反应	392
§ 8.9	链反应	398
§ 8.10	复合反应的近似处理方法	400
§ 8.11	催化作用简介	406
§ 8.12	溶液中的反应	413
§ 8.13	光化学反应	416
	习题	421
	参考文献	427
	附录	428
附录 1	国际单位制 SI	428
附录 2	元素的相对原子质量表	430
附录 3	基本常数	432
附录 4	某些物质在 298.15K 的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵以及摩尔定压热容	432
附录 5	某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	437
附录 6	某些气体自 298.15K 至某温度的平均摩尔定压热容	439
附录 7	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(298.15K)	440
附录 8	298.15K 水溶液中某些物质的标准热力学函数	441

第一章 热力学第一定律

§ 1.1 热力学的方法、特点 及化学热力学

物质的运动构成了世界上所有的自然现象,而物质的运动总是和能量及其转化联系在一起的,因此可以从能量的角度来了解各种自然现象发生的基本规律。

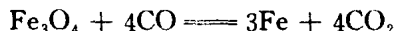
热力学研究不同形式的能量及其转化过程中所遵循的规律,以及各种因素对能量及其转化的影响。热力学是以热力学第一、第二定律为基础的。这两个定律是在研究能量转化、热功当量、热机及其效率过程中发展起来的,是人们长期经验的总结。它的正确性已为无数次的实验结果所证实。本世纪初提出的热力学第三定律,它的基础没有热力学第一、第二定律广泛,但对于化学平衡及熵的计算却有重大意义。

热力学研究的对象是大量微观粒子所构成的宏观系统。研究宏观系统性质的变化、能量的增减以及系统发生变化时与外界条件的关系;它是从基本定律出发,运用严格的逻辑推理和数学推导,预示某条件下过程进行的可能性和过程的最大限度等。对研究系统物质内部的微观结构,对具体变化过程的细情不加任何设想,因而方法简单,结论可靠。这是热力学方法的特点,也是它的局限性所在,即虽然可以得到正确的结论,但是只知其然,而不知其所以然。

把热力学的基本原理用于研究化学变化以及与之相伴随着的物理现象,就是化学热力学。化学热力学主要研究宏观系统在各种

条件下的平衡行为,如能量平衡、化学平衡、相平衡、吸附平衡等,以及各种条件变化对平衡的影响,比如,在一定条件下,化学反应的可能性、产率、获得稳定产品的最适宜条件、变化中能量转化等问题。化学热力学对生产实际和科学实验起着重大的指导作用。

例如,高炉炼铁的过程,可用化学方程式表示如下:



高炉废气中有很多 CO,过去人们曾盲目地耗费巨大资金加高炉身,延长接触时间,希望充分利用 CO,减少废气中 CO 含量,但不见成效。经过化学热力学计算表明,在此条件下,高炉中反应只能进行到一定限度,废气中含 CO 是不可避免的。热力学已预示不可能的问题,任何企图把它变为现实的努力都是徒劳的。又如,人们早就认识到金刚石和石墨都是碳的同素异构体,上世纪末进行了用石墨制造金刚石的实验,都失败了。经热力学计算得出,只有压力超过 1.5GPa 这种转变才有可能。人造金刚石的制造成功,显示了热力学预见性的巨大威力。当然,从预见到实现,还需要与动力学等其它学科结合起来,才能解决实际问题。

§ 1.2 热力学的基本概念

1. 系统和环境

系统是指我们决意研究的任何一部分真实世界(即一部分物质或空间),把它从周围的事物中划分出来,就称为系统。系统以外的部分,称为环境,一般只考虑对系统发生影响有直接联系的部分。

系统与环境是整体事物的两个部分,依它们之间能量的传递和物质的交换的关系可把系统分为:

敞开系统 系统与环境间既有物质的交换,又有能量的传递。

封闭系统 系统与环境间只有物质的交换而没有能量的

传递。

隔离系统 系统完全不受环境的影响,即和环境既无物质的交换,也无能量的传递。真正的隔离系统是理想化的,不存在的,当环境对系统的影响减少到可以忽略的程度时,就可以认为是隔离系统。

系统中物理状态和化学组成均匀一致的部分称为一个相。含有一个相的系统称为均相系统,否则称为多相系统。如水和水汽构成的系统中,水和水汽因物理状态不同,而各为一个相,即分别为液相和气相。

2. 系统的性质

系统的许多性质,如压力、体积、温度、热容、表面张力等,可以通过实验直接测定,还有些不能由实验测定的性质,如内能、焓、熵等。上述这些所有的性质都称为系统的宏观热力学性质,简称为性质。

系统的性质,根据与物质的物质的量的关系,可以分为两类:

(1) 强度性质,如温度、压力、粘度等都是强度性质。它们与系统中物质的物质的量无关。

(2) 广延性质(或称容量性质、广度性质),如体积、质量、热容、内能等都是广延性质,它们与系统物质的物质的量成正比。在一定条件下,具有加和性,即整个系统的广延性质等于该系统各部分性质的总和。

广延性质除以系统中物质的物质的量以后,则变为强度性质,如摩尔体积、摩尔质量、摩尔热容等均是强度性质。

3. 状态和状态函数

热力学用系统所有的宏观性质来描述系统的状态,故系统的状态是系统所有物理性质和化学性质的综合表现。当各种性质确

定后,系统就处于确定的状态;反之,当系统状态确定后,各性质为完全确定的数值。

系统的性质很多,一旦系统的状态确定,那么所有的性质都确定了。但只要有一个性质发生变化,系统的状态就改变了。确定系统的状态不需要知道系统所有的性质。实际上系统的性质是彼此相关的,仅需要确定几个性质,其他性质也就随之确定,用数学语言来说:系统的热力学平衡状态性质之间存在着一定的函数关系,其中只有几个是独立变量。

对于一个热力学系统,需要确定几个性质,系统才处于定态呢?经验和理论分析均表明:对一定物质的量组成的均相流体封闭系统,在没有外场等条件下,只需要两个性质。如一定量的理想气体系统,确定了系统的温度 T 、压力 p ,其它性质也就随之确定,如体积,

$$V = V(T, p) = \frac{nRT}{p}$$

浓度 c ,

$$c = c(T, p) = \frac{p}{RT}$$

在热力学研究中,通常选最易于测定的典型性质作独立变量,而把其它性质表示成独立变量的函数。由于系统的各热力学性质均为状态的函数,故称为状态函数。

状态函数是状态的单值函数,状态一定,状态函数也就确定,而与系统到达此状态前的历史无关;若系统状态变化,状态函数也随之变化,变化多少取决于系统的始、终状态,而与所经历的过程无关;无论系统经历了多么复杂的变化,系统只要回到原来的状态,那么状态函数也恢复原值。

在数学上,状态函数的微分为全微分。例如,封闭系统中,一定物质的量的某理想气体的体积是温度、压力的函数,即

$$V = f(T, p)$$

体积的微分可以写成

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

dV 为全微分。

4. 过程和途径

当环境条件改变时,系统的状态会发生变化,如某些状态函数的变化、物质聚集状态的变化或者化学变化等。系统的状态发生变化称为进行了热力学过程,简称过程。完整地描述一个过程,应当指明始态、终态(或称初态、末态)及变化的具体步骤。变化的具体步骤称为途径。

根据系统的性质变化和环境条件可以把过程分为许多种,某些特定过程定义如下:

(1) 等温过程 环境温度保持不变的条件下,系统始态、终态温度相同且等于环境温度的过程,即

$$T_1 = T_2 = T_{(\text{环})} = \text{常数}$$

下标“1”,“2”分别代表系统的始态、终态, $T_{(\text{环})}$ 代表环境的温度。

(2) 定压过程 环境压力(外压)保持不变的条件下,系统始态、终态压力相同且等于环境压力的过程,即

$$p_1 = p_2 = p_{(\text{环})} = \text{常数}$$

(3) 定容过程 系统的体积保持不变的过程。

(4) 绝热过程 系统与环境之间没有热交换的过程。理想的绝热过程在实际中是不存在的。某些过程系统与环境之间交换热量很小,可当作绝热过程处理。

(5) 循环过程 系统由某一状态出发,经过一系列的变化,又回到原来状态的过程。由于循环过程中,系统的始态、终态是同一状态,因此状态函数改变量为零。

对于系统,只要它的始态、终态确定,状态函数的改变量就一定,而与实际经历的途径无关。因此对一个给定的实际变化过程,根据异途同归的特点,可设想出其它的途径计算状态函数的改变量,其结果相同。这是在热力学研究中常用的基本方法。

5. 热力学平衡

一个系统对环境条件不变时,系统中各状态性质长时间内不发生任何变化,而且当系统与环境隔离后,系统性质也不发生改变,则称系统处于热力学平衡状态。热力学平衡状态,应该同时达到以下几个平衡:

(1) 热平衡 无绝热壁存在的情况下,系统内各部分之间无温度差,且与环境温度相等。

(2) 力学平衡 无刚性壁存在的情况下,系统内各部分之间以及系统与环境之间没有不平衡力存在。不考虑重力场影响时,系统中各部分压力相等,且与环境压力相等。

(3) 相平衡 一个多相系统,物质在各相中分布达到平衡,各相组成和数量不随时间改变。

(4) 化学平衡 化学反应达到平衡,系统的组成不随时间变化。

应当指出:平衡不是静止不动,而是动态平衡。若外界条件改变,则破坏了原有平衡,在新的条件下,建立新的平衡。

经典热力学的研究系统都是处于热力学平衡状态的,它的所有性质都是平衡态的性质。

§ 1.3 热力学第一定律

1. 热力学第一定律

能量不能凭空产生,也不能自行消灭,这是人们早已熟知的事

实。1840年以后,焦耳(J. P. Joule)做了大量的热功当量实验,认识到热与机械功的转化具有一定数量关系,证实了能量在转化过程中保持总量不变。能量守恒原理才为科学界所公认。

热力学第一定律是能量守恒和转化定律,它是人类长期经验的总结,它导出的结论与事实的一致性,有力地证明了它的正确性。

热力学第一定律有多种表述方式:

“不供给能量而连续不断产生能量的机器,叫第一类永动机,经验表明:第一类永动机是不可能造成的”。

“自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同形式,能量从一种形式可以转化为另一种形式,在转化中,能量总数量不变”。

可以证明,第一定律不同的表述方式都是等价的。

2. 热和功

非隔离系统的状态发生变化的过程中,系统和环境之间有能量的交换。热和功是能量交换的两种形式。因而热、功是和过程联系在一起的,不发生过程就没有进行能量的交换,也就没有热和功。

热,也称为热量,用符号 Q 表示。热是系统与环境之间由于温度差别而交换或传递的能量。

习惯上规定若系统吸热, $Q>0$;系统放热, $Q<0$ 。

热力学中,把除热之外,在系统与环境之间一切其它方式传递的能量称之为功。用符号 W 表示。最初功的概念是狭义的,来源于机械功,它等于力乘以在力的方向上发生的位移。现在功的概念是广义的,功有多种形式。一般说来,和机械功一样,可以看作一个强度性质和一个广延性质变化量的乘积。例如:机械功等于外力乘位移;体积功等于压力乘体积的变化;表面功等于表面张力乘表面积的变化;电功等于电动势乘电量的变化等。

可以认为强度性质(如压力、表面张力、电动势等等)是一种广义的力;而广延性质(如体积、表面积、电量)的改变是广义的位移,所以广义功为广义力与广义位移的乘积。

在本书中规定,若系统对环境作功, $W < 0$;环境对系统作功, $W > 0$ 。

在化学热力学中,常常把体积功(膨胀功、压缩功)与非体积功(电功、表面功等)加以区别,分别用 W 和 W' 表示体积功和非体积功。

3. 内能

若研究的对象是宏观静止系统,并忽略外力场存在,那么系统所具有的总能量称为内能(或称热力学能)。用符号 U 表示。内能包括系统中物质分子的平动能、转动能、振动能、电子运动能及核能等等。随着对微观世界认识的深入,还会发现新的运动形式的能量。因此系统内能的绝对值是无法确定的。

内能是系统内部能量的总和,它是系统自身的性质,只取决于系统的状态。在确定状态下内能值一定。它的变化量由系统的始态、终态决定,与经历的途径无关。若系统进行一个任意的循环过程,内能的变化为零。

根据状态函数的特点,内能可以表示为其它几个变量的函数。对于均相定组成的封闭系统,若把内能表示为温度 T 、体积 V 的函数,即 $U = f(T, V)$ 。内能微小变化量为内能函数的全微分:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.3.1)$$

若把内能看作是温度 T 、压力 p 的函数,也可写出相应的全微分:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.3.2)$$

内能是广延性质,具有加和性。内能的绝对值无法确定,但系统状态改变引起的内能变化量是可确定的。热力学中正是通过状态函数的变化量来解决实际问题的。

4. 封闭系统热力学第一定律数学表达式

当宏观静止,无外场作用的封闭系统从状态 1 经历某个过程到状态 2 时,若此过程中,系统从环境吸收的热量为 Q ,环境对系统所作的功为 W ,那么根据热力学第一定律,系统的内能变化量为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1.3.3)$$

若微小变化,那么:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.3.4)$$

由于热和功是过程量,不是系统状态性质,因此热和功的微小量不用全微分的形式 dQ 和 dW ,而用 δQ 和 δW 来表示。式 (1.3.3) 与 (1.3.4) 就是封闭系统热力学第一定律的数学表达式。热力学第一定律说明了能量可以通过热和功的形式转化,同时指出了转化的数量关系。

应用式 (1.3.3) 和 (1.3.4) 时,内能、热和功的单位应当一致。在国际单位制 (SI) 中,它们的单位名称为焦耳,符号为 J,或用千焦耳,符号为 kJ。

§ 1.4 可逆过程与体积功

1. 体积功

体积功在热力学中具有重要作用,它是当系统的体积变化时所做的功。下面以气体的膨胀和压缩讨论体积功的计算。

设在等温条件下,将一定量气体置于横截面为 A 的活塞筒中,并假定活塞的质量及活塞与筒壁间的摩擦力均忽略不计。筒内