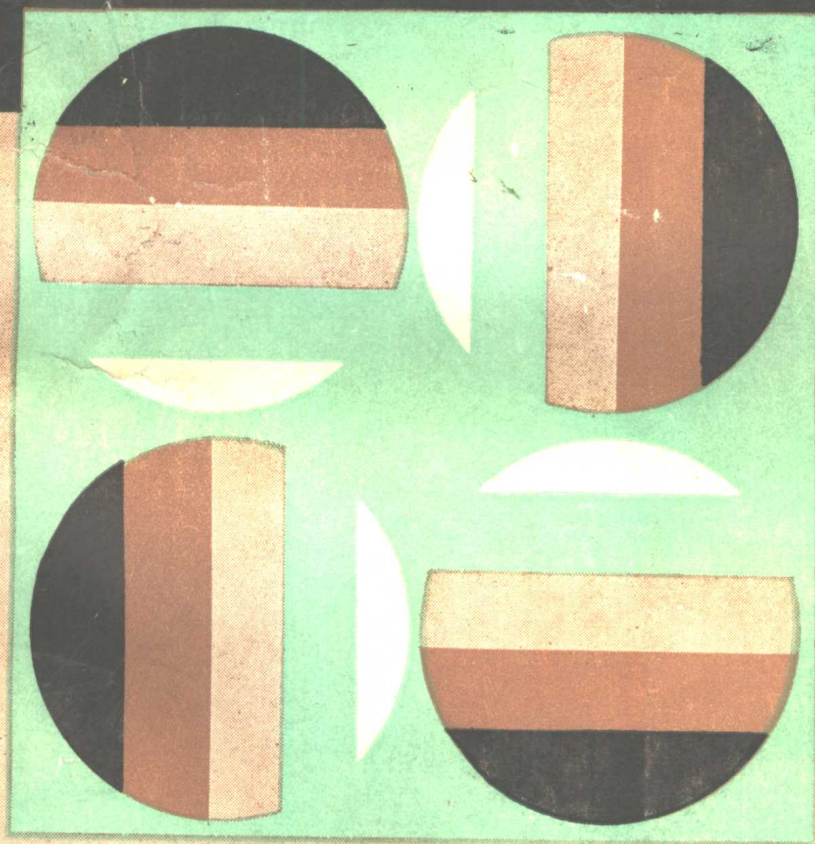


WULI
HUA XUE
JIAO CHENG

物理化学教程 下册



湖南教育出版社

姚允斌 朱志昂

物理化学教程

下 册

湖南教育出版社

物理化学教程

下 册

姚允斌 朱志昂

责任编辑：姚 莎

*

湖南教育出版社出版（长沙市展览馆路14号）
湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

*

1985年1月第1版 1986年8月第3次印刷
字数：400,000 印张：18.125 印数：8,001—10,000
统一书号：7284·459 定价：2.85元

目 录

第七章 相平衡	(1)
§ 7—1 引言.....	(1)
§ 7—2 相律.....	(2)
§ 7—3 单组分体系.....	(6)
§ 7—4 Clapeyron 方程式.....	(14)
§ 7—5 二级相变化.....	(18)
§ 7—6 外压或惰性气体对液体蒸气压的影响.....	(22)
§ 7—7 二组分体系.....	(25)
§ 7—8 三组分体系.....	(59)
§ 7—9 相平衡的统计力学.....	(68)
第八章 化学平衡	(79)
一、理想气体混合物中的化学平衡.....	(79)
§ 8—1 平衡常数.....	(79)
§ 8—2 温度对平衡常数的影响.....	(83)
§ 8—3 理想气体反应平衡的计算.....	(84)
§ 8—4 各种因素对理想气体反应平衡的影响.....	(90)
二、非理想气体混合物中的化学平衡.....	(98)
§ 8—5 逸度平衡常数.....	(98)
三、理想溶液中的化学平衡.....	(100)
§ 8—6 摩尔分数平衡常数.....	(100)

四、非理想溶液中的化学平衡	(102)
§ 8—7 活度平衡常数	(102)
§ 8—8 非电解质溶液中的化学平衡	(103)
§ 8—9 电解质溶液中的化学平衡	(105)
§ 8—10 多相化学平衡	(111)
§ 8—11 化学反应等温式	(118)
§ 8—12 化学反应的不可逆性	(127)
§ 8—13 化学平衡的统计力学	(129)
第九章 电化学平衡	(155)
§ 9—1 引言	(155)
§ 9—2 电化学体系的热力学	(157)
§ 9—3 Galvani 电池	(161)
§ 9—4 Daniell 电池	(163)
§ 9—5 电池的图解式	(167)
§ 9—6 电解池	(168)
§ 9—7 电动势的测定	(169)
§ 9—8 可逆电极的类型	(172)
§ 9—9 可逆电池的热力学	(177)
§ 9—10 标准电极电位	(182)
§ 9—11 电池的分类和液体接界电位	(186)
§ 9—12 电动势测定的应用	(190)
§ 9—13 离子选择性膜电极	(196)
§ 9—14 膜平衡	(199)
§ 9—15 化学电源	(203)
第十章 表面现象	(211)
§ 10—1 界面相	(211)
§ 10—2 弯曲界面	(216)
§ 10—3 表面热力学	(220)

§ 10—4 液面上的不溶性表面膜.....	(236)
§ 10—5 气体在固体上的吸附.....	(239)
§ 10—6 润湿.....	(253)
§ 10—7 自溶液中吸附.....	(255)
§ 10—8 吸附的统计力学.....	(260)
§ 10—9 胶体.....	(281)
第二部分 变化：动力学	(301)
第十一章 输运过程	(304)
§ 11—1 热导.....	(306)
§ 11—2 粘度.....	(313)
§ 11—3 扩散.....	(321)
§ 11—4 电导	(330)
第十二章 化学动力学	(356)
§ 12—1 反应速率.....	(356)
§ 12—2 反应速率的测量.....	(360)
§ 12—3 速率方程的积分式.....	(364)
§ 12—4 速率方程的确定.....	(377)
§ 12—5 基元反应的速率方程和平衡常数.....	(380)
§ 12—6 反应机理.....	(381)
§ 12—7 温度对速率常数的影响.....	(390)
§ 12—8 阿氏活化能的统计意义.....	(395)
§ 12—9 复杂反应的速率常数和平衡常数的关系...	(397)
§ 12—10 非理想体系中的速率方程.....	(400)
§ 12—11 单分子反应.....	(401)
§ 12—12 三分子反应.....	(405)
§ 12—13 链反应.....	(406)
§ 12—14 溶液中反应.....	(410)
§ 12—15 催化反应.....	(416)

§ 12—16 酶催化反应·····	(418)
§ 12—17 非均相催化反应·····	(426)
§ 12—18 电极反应·····	(430)
§ 12—19 光化学反应·····	(435)
第十三章 反应速率理论·····	(463)
§ 13—1 气相反应的碰撞理论·····	(463)
§ 13—2 位能面·····	(467)
§ 13—3 气相反应的活化络合物理论·····	(475)
§ 13—4 活化络合物理论的热力学表达式·····	(485)
§ 13—5 分子反应动态学·····	(488)
§ 13—6 单分子反应·····	(492)
§ 13—7 三分子反应·····	(495)
§ 13—8 溶液中反应·····	(496)
§ 13—9 碰撞截面和反应速率常数·····	(503)
§ 13—10 不可逆热力学·····	(506)

第七章 相 平 衡

Phase Equilibrium

§ 7—1 引 言

Introduction

冰融化成水，水气化成水蒸气，石墨转变成金刚石，在饱和糖水溶液中析出糖晶体等的变化称为物质聚集状态变化或相变化。这些变化的特征是在某一固定温度和压力下，体系某些性质发生飞跃式不连续变化。例如，水气化成水蒸气，体系的密度、折光率、比热容等性质发生突变。相变化有别于化学变化，体系内没有化学反应，但与化学反应一样，也有热效应，统称为相变热（如潜热、溶解热等）。

在体系内部，凡物理状态和化学组成完全均匀一致的部分称为相（phase）。相与相之间有明显的物理界面，可以用机械方法将它们分开。在不发生化学反应的情况下，任何气体均能无限混溶。因此在平衡时，不管体系内部有多少种气体，只能形成一个相，即气相。对于液体来说，需视不同液体间的互溶程度而定，可以有一个或更多个相共存于一个平衡体系中。例如，乙醇和水可以任意比例互溶，总是形成一个液态均匀体系；苯和水不能以任意比例互溶，可以形成两个液相平衡体系，一个是苯相（水微溶于苯中），另一个是水相（苯微溶于水）。一般来说，晶体结

构相同的固体便是一个相，但晶体结构不同的同一单质或化合物，则可成为不同的相，例如石墨和金刚石，单斜硫和正交硫等。固态溶液是一个相（固相），因为它与液态溶液一样，粒子的分散程度是呈分子态分散，合金便是固态溶液。晶体结构相同的同一种固体，不因其形状和粉碎程度的不同而成为不同的相。

体系内部只有一个相的体系称为均相（单相）体系（homogeneous system）。含两个或两个以上的相的体系称为非均相（多相）体系（heterogeneous system）。在非均相体系中，若发生一个相变过程，则物质将从一个相转移到另一个相。例如，在糖饱和水溶液中，糖在固相与液相之间转移。在一定温度和压力下，如果物质在各相之间的转移的净速度等于零（即从宏观角度来说，物质停止转移），各相中的物质组成不随时间而变，则可认为相变过程已达平衡，这种平衡称为相平衡。在相平衡时，体系内各相可以平衡共存，某一物质在各相的化学势相等。

§ 7—2 相 律

Phase Rule

在相平衡时，如何描述每一相的状态？在多相平衡体系中，在不改变其相的数目的条件下，还能有几个强度性质可以独立变动？必须指出，体系中每一相的容量性质（广度性质），例如体积或质量不影响相平衡。这是因为相平衡条件是物质在各相的化学势相等，化学势是一强度性质。例如，在一定温度和压力下，固态NaCl和NaCl饱和水溶液所形成的两相平衡体系，其中饱和水溶液的平衡浓度（即NaCl在水中的溶解度）与固态NaCl的多少无关，也与饱和水溶液的体积无关。如果在多相平衡体系中，各相之间的界面不是刚性绝热的，则各相的温度和压力必定相等。但各相

的温度和压力相等，不是相平衡的必要条件。若遇各相之间的界面是刚性绝热的，则在相平衡时各相的温度和压力可以不相等。因为相平衡条件只要求物质在各相中的化学势相等，而物质的化学势是温度、压力和组成的函数。

设有一个多相平衡体系包含 S 种物质，分布在 Φ 个相中。对于其中某一个相，例如 α 相，除了它的物质的量 n^α 外，还必须知道温度 T^α 、压力 P^α 和摩尔分数 $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{S-1}^\alpha$ ，才能确定 α 相的状态（ x 是摩尔分数，由于各组分的摩尔分数之和为1，所以只要知道 $S-1$ 个组分的摩尔分数，就能确定该相的组成）。 n^α 是广度性质，它的大小不影响相平衡。强度性质 T^α, P^α 和 x^α 决定 α 相的平衡状态，一共有 $(S-1)+2=S+1$ 个强度性质。此平衡体系中共有 Φ 个相，似乎需要 $\Phi(S+1)$ 个强度性质，才能确定整个多相平衡体系的状态。但由于体系处于热力学平衡状态，如果各相之间的界面不是刚性和绝热的，则必须满足下列平衡条件：

(1) 热平衡条件：各相温度相等，即

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\Phi, \text{ 共有 } (\Phi-1) \text{ 个等式}$$

(2) 力学平衡条件：各相压力相等，即

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\Phi, \text{ 共有 } (\Phi-1) \text{ 个等式}$$

(3) 相平衡条件：每种物质在各相的化学势相等，即

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\Phi \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\Phi \\ \dots\dots\dots \\ \mu_S^\alpha = \mu_S^\beta = \dots = \mu_S^\Phi \end{array} \right\} \text{ 共有 } S(\Phi-1) \text{ 个等式}$$

以上总共有 $2(\Phi-1)+S(\Phi-1)=(\Phi-1)(S+2)$ 个等式。已知化学势是温度、压力和组成的函数。因此，这些等式都代表温度、压力和组成间的依赖关系。按照数学原理，每一个独立的等式可以减少一个变数。因此，在上述 $\Phi(S+1)$ 个强度性质中独立变数应为

$$f = \Phi(S+1) - (\Phi-1)(S+2) \\ = S - \Phi + 2 \quad (7-1)$$

式中 f 称为**自由度**(degree of freedom), 它代表体系的独立强度性质的数目, 也就是在不改变平衡体系中相的数目的条件下, 能独立变动的强度性质的数目。

如果有某一组分 i 不存在于某一相 ϕ 中, (例如, 上述固态 NaCl 与其饱和水溶液平衡共存于一体系中, 在固相 NaCl 中没有水的组分), 则由于 $x_i^\phi = 0$, 故强度性质的数目减少一个。但是, 由于 μ_i^ϕ 也从上列等式中消失, 同样减少一个等式, 因此, 不论每一组分是否存在于每一个相中, (7-1) 式仍然成立。

如果在体系发生一个独立的、实际发生的 (不是可能会发生的) 化学反应, 则平衡体系还必须满足化学平衡条件, 即

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

这样, 独立强度性质的数目还要减少一个 (因为又多了一个化学势等式)。如果有 R 个这样的化学反应发生, 则减少 R 个强度性质。因此,

$$f = S - R - \Phi + 2$$

如果化学平衡体系中还有其他独立的限制条件, 例如浓度限制条件和体系保持电中性条件, 则独立强度性质的数目还要减少。用 R' 表示其他独立限制条件的数目, 因此

$$f = (S - R - R') - \Phi + 2$$

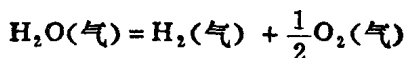
令 $C \equiv S - R - R'$, 则

$$f = C - \Phi + 2 \quad (7-2)$$

式中 C 称为**独立组分数** (number of independent components)。(7-2) 式就是相律的一种表示形式。它表示在多相平衡体系中, 自由度、独立组分数和相数之间的关系; 指出在一个多相平衡体系中, 还能有几个强度性质可以任意改变, 而不致引起相数的改

变。(7-2)式只适用于体系只作体积功,不作其他功的情况。

下面我们举例说明独立组分数的概念,以 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 、 $\text{H}_2(\text{气})$ 和 $\text{O}_2(\text{气})$ 组成的两相平衡体系为例,如果只研究 H_2 和 O_2 在水中的溶解度,则在这个体系中有三种物质,没有实际发生的化学反应,也没有什么限制条件,故独立组分数为3。如果在高温下,水全部气化为水蒸气,在气相中实际发生了下列化学反应:

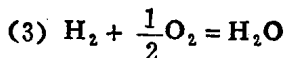
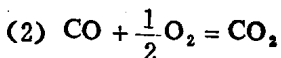
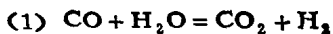


则由于平衡时, $\mu(\text{H}_2\text{O}) = \mu(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\mu(\text{O}_2)$, 故 $R = 1$ 。如果在体系中开始时没有 H_2 和 O_2 ,只有水蒸气(即 H_2 和 O_2 全部来自 H_2O 的分解),则 $[\text{H}_2] = 2[\text{O}_2]$, $R' = 1$ 。因此, $C = S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1$ 。如果在体系中开始时已有任意比例的 H_2 和 O_2 ,则 $[\text{H}_2] = 2[\text{O}_2]$ 的浓度限制条件不再存在, $R' = 0$, 故 $C = 3 - 1 = 2$ 。如果在常温下,对由 $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 、 $\text{H}_2(\text{气})$ 和 $\text{O}_2(\text{气})$ 组成的二相平衡体系,考虑 H_2O 的电离反应的实际存在:



此时平衡体系中有 H_2O 、 H_2 、 O_2 、 H_3O^+ 和 OH^- 五种物质存在, $S = 5$, $R = 1$, 但为了保持体系的电中性, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, $R' = 1$, 故 $C = 5 - 1 - 1 = 3$ 。再以 $\text{NaCl}(\text{固})$ 溶于水中所组成的体系为例,若只考虑溶解度,则 $S = 2$ (NaCl 和 H_2O), 没有什么限制条件, 故 $C = 2$ 。若考虑 NaCl 和 H_2O 的电离平衡, 则 $S = 6$ (NaCl 、 Na^+ 、 Cl^- 、 H_2O 、 H_3O^+ 和 OH^-), 但是 $R = 2$, $R' = 2$ ($[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$), 故 $C = 6 - 2 - 2 = 2$ 。由此可见,物种数 S 虽随考虑电离反应的实际存在而变,但独立组分数 C 却不受影响,故以后我们可以不必考虑电离平衡,从而使问题简化。

在化学平衡的限制条件中,我们强调了“独立”二字,例如在某一气相体系中有三个化学反应同时发生:



但是其中只有两个是独立的（任意两个），因为 $(2) = (3) + (1)$ ，故 $R = 2$ 。

必须指出，上述化学平衡的浓度限制条件必须是几种物质同处于同一相中，并有一个浓度依赖关系，才能作为限制条件计入 R' 中。例如， $\text{CaCO}_3(\text{固})$ 、 $\text{CaO}(\text{固})$ 和 $\text{CO}_2(\text{气})$ 三种物质所组成的体系，其中发生化学反应 $\text{CaCO}_3(\text{固}) = \text{CaO}(\text{固}) + \text{CO}_2(\text{气})$ ，即使它们的摩尔数相同，但因它们处于不同的相，没有公式可以把它们的浓度联系起来，每一相都是纯物质，摩尔分数不是零，就是1，都是固定不变的，因此 $R' = 0$ 。但是，对于 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{固}) = \text{NH}_3(\text{气}) + \text{HCl}(\text{气})$ 的化学反应则不然，由于 NH_3 和 HCl 同处于一个气相，故可以有浓度限制。应该指出， R' 只指化学平衡中的浓度限制条件，并非其他限制条件。若有其他限制条件，则 $(7-2)$ 式不成立。

§ 7—3 单组分体系

One-Component Systems

单组分体系就是由纯物质所组成的体系。如果体系内没有化学反应发生，则对于这种体系， $C = 1$ ，根据相律

$$f = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

可能有下列三种平衡体系：

$\Phi = 1$ ， $f = 2$ ，称为双变量体系

$\Phi = 2, f = 1$, 称为单变量体系

$\Phi = 3, f = 0$, 称为无变量体系

由此可知, 单组分体系最多只能有三个相平衡共存, 而自由度最多等于2。因此, 常取压力 P 和温度 T 两个独立变数作为坐标, 绘制成平面图来表示体系的相平衡状态(广度性质除外)。这种状态图称为相图(phase diagram), 在相图上每一个点代表一定的 T 和 P , 以此点来描述单组分体系的任一平衡状态(不考虑相中物质的量)。

纯水的 $P \sim T$ 相图如图7—1所示。图中单相区内, 自由度为2, 必须用 P 和 T 两个变数来确定体系的状态。图中曲线表示有两个相平衡共存, 自由度为1; 确定了 T , P 亦随之而定, 才能保持两相平衡共存。例如, 在气液两相平衡体系中, 我们可以沿着 AC 曲线(A 和 C 两点除外)任意改变 T ; 但一旦 T 被确定后, P (在 T 时水的平衡蒸气压)亦随之而固定不变; 反之亦然。一定压力 P 下的液体的沸点, 就是平衡蒸气压等于 P 的平衡温度。液体的正常沸点就是液体的平衡蒸气压等于1大气压的平衡温度。曲线 AC 表示水的沸点与平衡蒸气压(亦称饱和蒸气压)的函数关系。

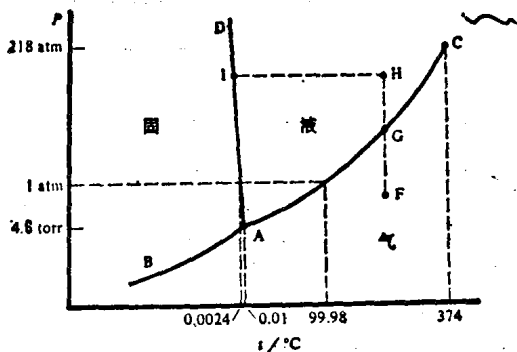


图7—1 水的相图

图中A点称为三相点(triple point), 在此点冰、水和水蒸

气平衡共存, $f=0$ 。单组分体系的三相点出现在一定 T 和 P 。水的三相点的温度作为热力学温标 T 的固定参考点, 并规定为 273.16K 。根据摄氏温标 t 的定义, $t \equiv T - 273.15$, 水的三相点的 $t^\circ\text{C} = 0.01^\circ\text{C}$, 平衡蒸气压为 4.579mmHg (0.006028atm)。在高压下, 冰具有不同的晶体结构, 其相图如图7—2所示, 图中普通冰以I表示。纯水的不同相之间所形成的三相点列于表7—1中。

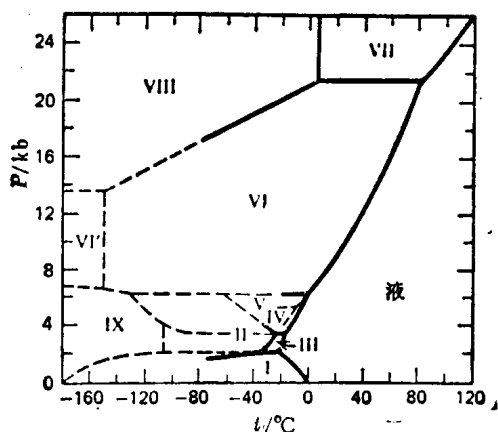


图7—2 高压下冰的不同晶型的相图

表7—1

纯水的三相点

平 衡 相	压 力 P	温 度 $t/^\circ\text{C}$
冰 I—液—气	4.579 mmHg	+ 0.01
冰 I—液—冰 II	2115 kg/cm^2	- 22.0
冰 I—冰 II—冰 III	2170 kg/cm^2	- 34.7
冰 I—冰 III—冰 V	3510 kg/cm^2	- 24.3
冰 II—液—冰 V	3530 kg/cm^2	- 17.0
冰 V—液—冰 VI	6380 kg/cm^2	+ 0.16
冰 VI—液—冰 VII	22400 kg/cm^2	+ 81.6

在一定压力下，固体的熔点是在该压力 P 时固液两相平衡共存的平衡温度。图7—1中曲线 AD 表示水的固液两相平衡曲线，亦即冰的熔点与平衡蒸气压的函数关系。由图可知，冰的熔点随着压力的升高而缓慢下降。固体的正常熔点是压力为1大气压时的熔点。冰的正常熔点是 0.0024°C 。冰点 0.0000°C 是1大气压下，冰与饱和了空气的水成两相平衡时的平衡温度（水中溶解的空气降低了纯水的凝固点）。对于纯物质来说，在一定压力下，液体的凝固点等于固体的熔点。

图7—1中曲线 AB 表示固气两相平衡，在低于 4.579mmHg 压力下加热冰，冰升华成水蒸气而不熔化成液态水。

假设我们将一定量水置于用活塞封闭的容器中，并置此容器于 200°C 恒温浴中，活塞上的压力为0.5大气压，这个平衡状态相当于图7—1中的 F 点。 F 点的状态是气态，因此不管原先放入容器中的是冰、水或水蒸气，达到平衡态时在 200°C 和0.5大气压下均为水蒸气。在保持温度不变条件下，慢慢增加活塞上的压力，到达压力为 G 点所代表的数值时，水蒸气开始凝结成液态水，在恒温恒压下继续凝结，直至所有水蒸气都凝结成水。在凝结过程中，体系的体积缩小， G 点上水和水蒸气的相对量在改变着。我们在上面已经指出过，相中物质的量的改变并不影响相平衡。因此在恒温恒压下的凝结过程中，水与水蒸气始终保持两相平衡共存。一旦水蒸气全部凝结成水后，此时两相状态变成单相状态，在恒温下继续增加压力至 H 点，在 G 与 H 之间只有一个液相（水）存在。如果在 H 点我们把容器从恒温浴中取出，并在恒压下冷却至 I 点，液体水开始凝固成冰，出现固液两相平衡共存状态，温度将保持不变，直至所有水都凝固成冰为止。在恒压下冷却冰，只降低单相体系（冰）的温度。

如果我们在 G 点慢慢加热密封体系，并保持体系的体积不变，则体系的温度和压力将继续上升。因为我们是保持气液两相平衡

共存，加热过程是可逆的，所以体系的平衡状态由G沿AC曲线移至C点。在此过程中， T 和 P 同时在相应地增加，并观察到液相密度降低，气相密度增加，体系始终处于平衡状态。到达C点时，液相密度等于气相密度，两相体系变成单相体系，气液平衡曲线到此为止，C点称为物质的临界点 (critical point)。单组分体系的临界点出现在一定的 T 和 P ，称为临界温度 T_c 和临界压力 P_c 。水的 $T_c = 647\text{K}$ ， $P_c = 218\text{atm}$ 。在临界温度 T_c 以上的任何温度下，气液两相不能平衡共存，用恒温加压方法不能使气体变成液体。应当指出，我们可以用改变 T 和 P 的方法，从F点出发，绕过临界点C，不与AC曲线相交，到达H点，从而不会发生两相平衡共存的凝结过程。在这样的过程中，体系始终保持单相，其密度不发生突变，而是均匀连续地增加，蒸气渐渐变成液体。人们用“流体”(fluid)来称呼此连续变化中的气体或液体。通常把温度在 T_c 以下，摩尔体积在 $\tilde{V}_c$ 以下的流体称为液体，不符合这两条件的流体称为气体。温度在临界温度以下，摩尔体积在 $\tilde{V}_c$ 以上的气体也称为蒸气。

图7—3表示 CO_2 的相图。 CO_2 的熔点随压力增加而升高，与冰的情况相反。 CO_2 的三相点压力为5.1大气压，温度为 -57°C 。因此，在1大气压下，固态 CO_2 直接气化成 CO_2 气体，而不熔化成液态 CO_2 。这是把固态 CO_2 称为“干冰”(dry ice)的由来。

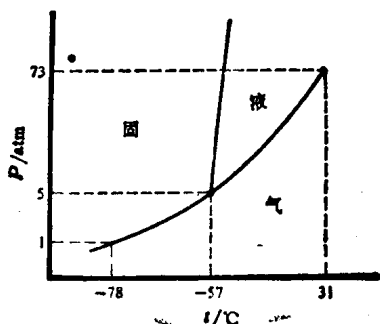


图7—3 CO_2 的相图

在很高压力下，冰有各种不同的晶型，如图7—2所示。这种现象也出现在其他纯物质中，称为同质多晶型现象 (polymorphism)。有两种不同的同质多晶型现象：对映现象(enantiotropy)和单变现象(monotropy)。