

高等学校试用教材

物理化学

上册

上海化工学院物理化学教研组
胡 英 陈学让 吴树森 编

人民教育出版社

高等学校试用教材

物 理 化 学

上 册

上海化工学院物理化学教研组

胡 英 陈学让 吴树森 编

人 民 教 育 出 版 社

高等学校试用教材

物 理 化 学
上 册

上海化工学院物理化学教研组
胡 英 陈学让 吴树森编

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
孝感地区印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张11 12/16 字数283,000
1979年3月第1版 1979年8月湖北第1次印刷
印数1—48,000

书号 13012·0272 定价 0.85元

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。本书可作为化工类各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

目 录

绪论	1
第一章 气体	4
§ 1-1 引言	4
§ 1-2 理想气体状态方程	5
§ 1-3 分压定律与分容定律	10
§ 1-4 气体分子运动学说	14
§ 1-5 实际气体	19
§ 1-6 气体的液化	25
§ 1-7 实际气体的状态方程	29
§ 1-8 $P-V-T$ 关系的普遍化计算	35
§ 1-9 对应状态原理	43
习题	46
第二章 热力学第一定律与热化学	50
§ 2-1 引言	50
§ 2-2 热力学的一些基本概念	51
§ 2-3 热力学第一定律	55
§ 2-4 焓	61
§ 2-5 热力学第一定律对敞开系统的应用	64
§ 2-6 热容	67
§ 2-7 理想气体的内能和焓	71
§ 2-8 焦耳-汤姆逊效应	77
§ 2-9 实际气体焓随压力的变化	79
§ 2-10 相变热	82
§ 2-11 化学反应热效应	83
§ 2-12 燃烧热与生成热	87
§ 2-13 溶解热与混合热	94
§ 2-14 反应热与温度的关系	96
§ 2-15 应用举例	99
习题	105
第三章 热力学第二定律	111

§ 3-1	引言	111
§ 3-2	热力学第二定律	112
§ 3-3	可逆过程	116
§ 3-4	卡诺循环与卡诺定理	118
§ 3-5	克劳齐乌斯不等式	124
§ 3-6	熵	127
§ 3-7	熵与平衡	132
§ 3-8	自由能与自由焓	134
§ 3-9	热力学基本方程	141
§ 3-10	麦克斯韦关系式	146
§ 3-11	自由焓随压力的变化, 逸度	148
§ 3-12	热力学函数的普遍化计算方法	152
§ 3-13	热能的有效利用	154
	习题	157

第四章 相平衡 159

§ 4-1	引言	159
§ 4-2	单元系的气液平衡	160
§ 4-3	单元系的相图	163
§ 4-4	克萊普朗方程式	166
§ 4-5	偏摩尔性质	170
§ 4-6	化学位	173
§ 4-7	相律	177
I.	气液平衡	180
§ 4-8	理想溶液的气液平衡, 拉乌尔定律	182
§ 4-9	正偏差与最低恒沸点	190
§ 4-10	负偏差与最高恒沸点	195
§ 4-11	气体在溶剂中的溶解度, 亨利定律	197
§ 4-12	三元系气液平衡相图	201
II.	液液平衡	205
§ 4-13	部分互溶系统	206
§ 4-14	部分互溶系统的气液平衡	208
§ 4-15	三元部分互溶系统	211
III.	液固平衡	217
§ 4-16	最低共熔点	219
§ 4-17	生成化合物的系统	224
§ 4-18	固态溶液	227

*§ 4-19 三元盐-水系统	228
*§ 4-20 三元最低共熔点	230
习题	231
第五章 溶液的热力学	236
§ 5-1 引言	236
§ 5-2 理想溶液与非理想溶液	237
§ 5-3 稀溶液的依数性	241
§ 5-4 气体混合物的逸度	247
§ 5-5 活度与过剩函数	248
§ 5-6 正规溶液与无热溶液	258
§ 5-7 吉布斯-杜海姆方程	266
§ 5-8 气液平衡计算	268
习题	275
第六章 化学平衡	278
§ 6-1 引言	278
§ 6-2 平衡常数及其应用	279
§ 6-3 化学反应的自由焓变化, 等温方程式	283
§ 6-4 热力学第三定律, 绝对熵	290
§ 6-5 温度对平衡常数的影响	294
§ 6-6 复杂反应的化学平衡	298
习题	304
参考书	309
习题答案	310
附录 1 临界参数与偏心因子	317
附录 2 (1) $Z^{[0]}$ 值	320
(2) $Z^{[1]}$ 值	324
附录 3 液体对比密度表	328
附录 4 (1) $\left[\frac{H^* - H}{RT_c}\right]^{[0]}$ 值	332
(2) $\left[\frac{H^* - H}{RT_c}\right]^{[1]}$ 值	334
附录 5 (1) $[\lg \Phi]^{[0]}$ 值	336
(2) $[\lg \Phi]^{[1]}$ 值	340
附录 6 安托因式常数	344

附录 7	热力学数据表	347
I	物质的标准生成热、标准熵、标准生成自由焓及标准恒压 热容	348
II	物质的标准燃烧热	364
附录 8	SI 单位制(国际单位制)	365

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,是化学热力学与统计热力学的主要内容,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。统计热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,就介绍统计热力学。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,也可初步应用统计热力学的结果。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。所以恩格斯曾将化学称为“原子的物理学”。总之,将物理学应用于化学研究取得了丰硕的成果,大大加深了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通用教材。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。有些内容与后继课程化工热力学、化工动力学有所重叠,这对于更好地相互衔接看来是必要的。各专业还可根据自己的特点,对内容有所选择取舍。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、离子或原子所构成的。从微观上看,一方面物质的分子都处于永不休止的热运动之中,这种热运动总是倾向于使分子互相远离;另一方面,分子间存在着相互作用,它倾向于使分子互相紧密排列。当这个矛盾的双方处于不同的地位时,就呈现出不同的聚集状态,并表现出不同的性质。拿气体来说,起支配作用的是分子的杂乱无章的热运动。由于分子本身的体积很小,与气体所占有的整个容器的体积相比较显得微不足道,气体分子之间的距离很大,相对来说,分子间的相互作用较弱,就居于次要地位。因此气体分子能够充满任何形状的容器的整个空间,具有密度小、压缩性大等特性。液体和固体则不同。从微观来看,它们的分子或离子紧密地靠拢在一起,分子间相互作用显著增强,并上升为支配地位,相应地分子热运动就退居其次。特别是固体,由于相互作用很强,使分子(离子)的位置基本上固定在晶格上,因而表现出一定的外形。液体分子则仍有一定的流动性,它不能维持一定的形状,但是仍互相密聚,在短距离内,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。最常用的性质有密度、热容、粘度、导热系数、扩散系数等,它们的具体数值依赖于温度、压力以及化学

组成。在应用上常将这种依赖关系画成图形或列表备查，当然最好是归纳成方程式。在这些性质中，密度是最基本的。由于密度 = 质量/体积，对于一定的物质，需要知道体积与温度、压力的关系，即 P - V - T 关系。将 P - V - T 关系用方程表达，则称为状态方程。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。气体的 P - V - T 关系不但在工程上有重要应用，它也是学习本书以后各章所必需的基础知识，本章的主要内容就是讨论气体的 P - V - T 关系。

由于在物理学中已经学过理想气体的状态方程和气体分子运动学说，因此先进行扼要复习，然后过渡到实际气体 P - V - T 关系的讨论。至于液体与固体，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，将分散在有关章节中介绍。

§ 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，前人曾总结出一些经验规律，即波义耳 (Boyle) 定律，盖·吕萨克 (Gay-Lussac) 定律和阿佛加德罗 (Avogadro) 定律。

1. 波义耳定律 在一定的温度下，一定量气体的体积与其压力成反比。用数学式表达，

$$V \propto 1/P \text{ 或 } PV = \text{常数} \quad (1-1)$$

以 P 、 V 为坐标作图，即得图 1-1 的双曲线，称为恒温线。

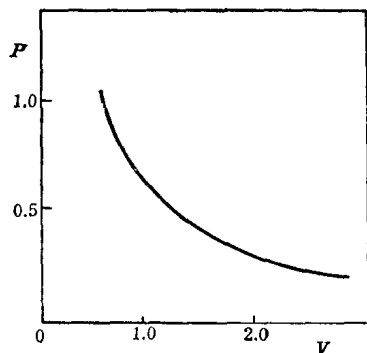


图 1-1 理想气体的恒温线

2. 盖·吕萨克定律 在一定的压力下，一定量气体的体积与

温度呈线性关系，见图 1-2，图中直线称为恒压线。由图可知，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，并仍采用摄氏温标的刻度，其结果将只是横坐标的左移，在此基础上所建立的温标，称为绝对温标，它与摄氏温标差 273.15 度。用式子表达，即

$$TK - 273.15 = t^{\circ}\text{C}$$

式中 K 就是绝对温标的国际代号，中文代号为“开”， T 代表绝对温度的数值，相应的 $^{\circ}\text{C}$ 是摄氏温标的代号， t 则代表摄氏温度的数值。引入了绝对温标，见图 1-2，那么所有直线都将通过原点。用数学式表达，

$$V \propto T \text{ 或 } V/T = \text{常数} \quad (1-2)$$

这样盖·吕萨克定律可以表达如下：在一定压力下，一定量气体的体积与其绝对温度成正比。

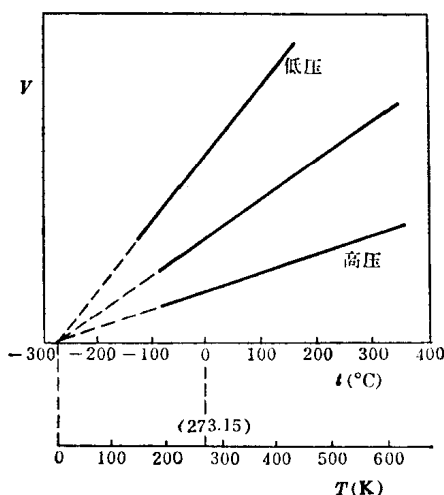


图 1-2 理想气体的恒压线

3. 阿佛加德罗定律 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 摩尔的任何物质含有 6.023×10^{23} 个分子(阿佛加德罗常数), 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。用数学式表达,

$$V \propto n \text{ 或 } V_m = V/n = \text{常数} \quad (1-3)$$

式中 n 是摩尔数, V_m 是摩尔体积, 按照阿佛加德罗定律, 在一定温度、压力下, 应该是一个不依赖于气体化学组成的常数。

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。一般说来, 它们只适用于低压范围, 而且, 压力愈低, 它们与实际情况符合愈好。温度也有一定影响, 通常高温要比低温好一些。如果将三个定律综合, 可以得到下面的表示式:

$$V \propto nT/P$$

或
$$\frac{PV}{nT} = \text{常数}$$

这是一个各种气体都适用的常数, 称为通用气体常数, 用 R 代表, 上式变为:

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

式(1-4)称为理想气体状态方程。理想气体是一个抽象的概念, 它要求气体分子间没有相互作用, 分子本身没有大小。实际气体都不能满足这个条件。但是低压下的气体, 分子间距很大, 相互作用极为微弱, 分子本身大小相对于整个气体的体积可以略去不计, 可以近似地看作理想气体。任何低压下的实际气体, 当压力愈低, 就愈是接近理想气体, 式(1-4)的适用性也就愈好。所谓状态, 就是物系所有性质的总和, 换一种方式说明可能比较具体, 即当系统的状态一定, 那么它的所有的性质也就完全一定, 并且相互间存在一定的依赖关系。状态方程就是当状态一定时, P - V - T 之间的依赖关系。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 是分子量), 并结合密度的定义 $\rho = m/V$, 式(1-4)变换成 $PV = mRT/M$, 即得

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT} \quad (1-5)$$

式(1-5)反映了低压下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(表现为分子量 M)之间的函数关系。由上式可知, 气体密度与压力成正比, 与温度成反比, 不同气体的特性(M)在式中也有反映。原来 $PV = nRT$ 是与气体的化学组成无关的, 它突出了气体的共性, 但是转换成 $\rho = PM/(RT)$, 不同气体的特性就明显了。当气体的分子量愈大时, 密度也愈大, 密度与分子量成正比。

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 乘积实际上随压力而变化, 以 PV 对 P 作图, 外推至 $P=0$, 所得 $(PV)_{P \rightarrow 0}$ 值, 才可用来求 R 。在 0°C 时, $(PV)_{P \rightarrow 0} = 22.414$ 大气压·升/摩(这个数值就是 0°C 、1 大气压下理想气体的摩尔体积 V_m), 代入 $PV = nRT$, 所以

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{22.414}{273.15} = 0.08205 \frac{\text{大气压} \cdot \text{升}}{\text{摩} \cdot \text{开}}$$

如果采用 SI 单位制(国际单位制), P 为帕(Pa), 即牛/米²(N/m²), V 为米³, PV 乘积为牛·米, 即为焦(注意 PV 的因次是力乘长度, 与能量一致)。由于 1 大气压 = 1.0133×10^5 牛/米², 1 升 = 10^{-3}