

高等学校试用教材

物理化学

第一册

李吕辉 吴翔 等编

高等教育出版社

高等学校试用教材

物 理 化 学

第 一 册

李吕辉 吴 翔 等编

本书系按照 1980 年审订的高等工业学校物理化学教学大纲(草案)(150 学时)编写的。全书分三册出版,第一册为化学热力学,第二册包括统计热力学、化学动力学、电化学和表面现象等,第三册为结构化学。

本书选材上基本以教学大纲规定内容为依据,叙述上力图讲清基本概念、基本原理和基本方法,在章节顺序及内容安排上考虑了便于教师可作灵活调整。书中各章习题分为基本习题和选作习题两部分。书末附有习题答案、附录和索引。

本书可供高等工业学校化工类各专业以及要求相当的其他专业作教材使用,也可供有关教学、科技人员参考。

本书经高等工业学校化学教材编审委员会物理化学编审小组主持的审稿会议审稿,并经营文德、莫之光复审,同意作为高等学校试用教材出版。

高等学校试用教材

物 理 化 学

第 一 册

李吕辉 吴 翔 等编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 10.875 字数 263,000

1983 年 10 月第 1 版 1984 年 5 月第 1 次印刷

印数 00,001—13,000

书号 13010·0933 定价 1.30 元

前 言

本书基本按照高等工业学校化工类 150 学时(包括实验 50 学时)的物理化学教学大纲编写。也可供要求相当的其它专业参考使用。

全书分三册出版。第一册为化学热力学;第二册包括统计热力学、化学动力学、电化学和表面现象等;第三册为结构化学。

本书编写时,力求贯彻“打好基础、精选内容、逐步更新、便于教学”的原则。选材上基本以教学大纲规定内容为依据,叙述上力图说清基本概念、基本理论和基本方法;对于学生容易误解及较难理解的地方也作了适当的说明,并注意到尽量使学生在考虑问题的方法上也得到一定的启示。此外,为便于教师能按照自己的教学经验灵活调整讲授顺序,本书在章节顺序及内容的安排上也作了适当考虑。

全书除例题及习题用小号字排印外,还有少量内容也以小号字排印。其中一部分是围绕基本内容的补充说明,或者是与本课程基本内容有关的先修课程中的基础知识;带*号部分则属于略为加深加宽的内容,以利于扩大学生的视野,但不属基本要求。每章习题分为两部分(以横线相隔),第一部分为基本习题,第二部分为选作习题,并对某些习题加了提示。大部分习题给出了答案,统一附在书末。书中物理化学量的名称、符号、单位基本上采用国家标准中的《物理化学和分子物理学的量和单位》部分所规定的名称、符号及国际单位制(SI)。对于重要的名词、概念、定理和定律等,书末附有索引。

本书第一、二册的初稿于1983年4月在杭州由高等学校工科大学化学教材编审委员会物理化学编审小组召开的审稿会上进行了认真的讨论,并提出了许多宝贵的修改意见。

根据审稿会的意见修改后又承誉文德教授、莫之光副教授复审。

全书由李吕辉主编。第一册执笔的有:李吕辉(第一、二章)、吴翔(第三、四、五、六、七章)、傅玉普(第八章)、靳长德(第九章)、秦文渝(第二、三、五章中的对应状态原理、节流过程等有关实际气体部分);对于章节的安排、内容的阐述及初稿的修改曾进行了多次集体讨论。

在编写过程中还得到教研室许多同志的具体帮助。薛祚中、程兰征等同志还仔细阅读了部分书稿,提出了许多改进意见。

由于编者水平所限,缺点错误在所难免,欢迎在试用中提出意见和批评指正。

编 者

1983年5月

目 录 (第一册)

第一章 绪论	1
1.1 物理化学课程的基本内容.....	1
1.2 微观性质.....	3
1.3 宏观性质.....	6
1.4 平衡态和状态函数的概念.....	11
1.5 相平衡和蒸气压的概念.....	16
1.6 变化的热效应及热容.....	18
1.7 化学反应的计量方程和反应进度.....	21
1.8 学习物理化学课程的目的和要求.....	22
参考书目.....	24
习题.....	25
第二章 物质的 p-V-T 关系	26
2.1 理想气体状态方程的应用.....	26
2.2 混合气体的分压定律及分体积定律.....	27
2.3 范德华方程.....	31
2.4 气体的液化及临界常数.....	33
2.5 临界常数与范德华常数的关系.....	35
2.6 维里方程及压缩因子.....	36
2.7 膨胀系数和压缩系数.....	39
2.8 对应状态原理及普遍化压缩因子图.....	40
习题.....	46
第三章 热力学第一定律	48
3.1 热力学的研究对象和方法.....	48
3.2 热力学第一定律发展简史.....	49
3.3 各种过程的体积功.....	50
3.4 内能、热与热力学第一定律.....	60

3.5	恒容过程、恒压过程、焓	66
3.6	内能及焓与温度的关系	71
3.7	焦耳-汤姆逊效应	76
3.8	绝热过程	80
	习题	84
第四章	热化学	88
4.1	热化学方程式	88
4.2	盖斯定律	89
4.3	反应热的测定	90
4.4	恒压反应热和恒容反应热的关系	91
4.5	标准反应热	92
4.6	标准生成热	93
4.7	标准燃烧热	96
4.8	反应热与温度的关系	96
4.9	相变热与温度、压力的关系	99
4.10	溶液中反应的焓变	101
4.11	热计算问题的一般方法	102
	习题	105
第五章	热力学第二定律	107
5.1	第二类永动机的不可能性及卡诺定理	107
5.2	热力学第二定律和过程的不可逆性	112
5.3	熵和平衡判据	116
5.4	物系熵变的计算	122
*5.5	克劳修斯不等式的推导	131
	习题	134
第六章	热力学函数基本关系式	137
6.1	自由能及自由焓与恒温下的最大功	137
6.2	自由能变化及自由焓变化的计算	141
6.3	热力学基本方程及麦克斯韦关系式	145
6.4	内能、焓及熵与压力或体积的关系	149
	习题	152
第七章	相平衡热力学	154

7.1	纯物质的两相平衡——克拉佩龙方程	154
7.2	压力对液体(或固体)蒸气压的影响	160
7.3	溶液组成表示法及其换算	161
7.4	拉乌尔定律和亨利定律	163
7.5	理想溶液的气液平衡	171
7.6	偏摩尔量	175
7.7	化学势	182
7.8	理想物系中各组分的化学势	186
7.9	稀溶液的依数性	194
7.10	理想溶液的混合性质	200
7.11	逸度和逸度系数	203
7.12	活度和活度系数	210
	习题	218
第八章	相图	223
8.1	相律	224
8.2	单组分物系的相图	231
8.3	双组分液态完全互溶物系的蒸气压-组成图	237
8.4	双组分液态完全互溶物系的沸点-组成图	242
8.5	双组分液态完全不互溶物系的气、液相图	250
8.6	双组分液态部分互溶物系的气、液相图	252
8.7	双组分固态完全互溶物系的固、液相图	255
8.8	双组分固态完全不互溶物系的固、液相图	260
8.9	双组分固态部分互溶物系的固、液相图	268
8.10	三组分物系相图	269
	习题	274
第九章	化学平衡	282
9.1	平衡常数及其应用	282
9.2	热力学平衡常数和标准自由焓变	289
9.3	范特荷夫方程	294
9.4	用标准生成自由焓计算平衡常数	296
9.5	用反应的 $\Delta H_f^\ominus$ 及 $\Delta S_f^\ominus$ 计算平衡常数	297
9.6	温度、压力、组成等因素对平衡的影响	300

9.7 一定条件下变化的趋向·····	303
9.8 能斯特热定理(或热力学第三定律)·····	307
9.9 非理想物系中反应的平衡常数·····	311
习题·····	312
习题答案·····	317
附录·····	320
附录 I 希腊字母表·····	320
附录 II 国际单位制(SI)词头·····	320
附录 III 单位换算关系·····	321
附录 IV 常用数学公式和符号·····	321
附录 V 某些有机化合物的标准燃烧热·····	322
附录 VI 物质的标准生成热、标准生成自由焓、标准熵和热容·····	323
附录 VII 部分元素原子量表·····	332
索引·····	333

第一章

绪 论

1.1 物理化学课程的基本内容

物理化学是化学的一个分支,与无机化学、有机化学、分析化学紧密相关。矿石、湖海及空气中无机资源的利用,促使人们研究无机分析及无机化学;由于染料、医药等的研究,发展了有机化学;在此基础上,人们看到化学现象与物理现象的联系,运用物理学的实验方法和理论来探索物质的性质与结构的关系以及化学过程的原理,由此发展了物理化学。反过来,物理化学的研究成果越来越多地渗透到其它几门化学中,促进了各个化学分支的进一步发展。物理化学研究的对象中,先取得进展的是水溶液,然后是气体和固体;先认识的是平衡的原理,其后是变化速率的规律;先发展的是宏观理论,然后进入微观领域。

物理化学的内容大致包括三方面:一是物质的能量变化与周围其它物质能量变化的关系,变化的方向,及变化趋于平衡态的原理;这是化学热力学讨论的问题。二是关于变化的快慢(反应速率)及变化的中间步骤(反应机理)的知识和研究方法;这是化学动力学研究的内容。三是物质的性质与它的微观结构的关系;这是结构化学探讨的课题。结构化学研究物质的微观性质;经典热力学研究宏观性质;统计热力学把宏观性质与微观性质用统计方法联系起来;化学动力学中大量内容是研究温度、浓度等宏观因素对反应速率的影响,但要深入了解变化过程,就要运用结构化学和统计热力学的理论和方法。

化学变化常伴随着物理变化。例如化学变化中有放热或吸热现象;反过来,升温或冷却可影响化学过程。电池放电是化学变化产生电流,电解是电流引起化学变化。有些化学反应可以发光;适当波长的光辐射可引起特定的反应,等等。在化学热力学及动力学中大量内容是讨论化学变化与热的关系,电化学及光化学则分别讨论化学变化与电及光的关系问题。

物理化学的内容很广泛,如研究大分子的高分子物理化学,研究原子核变化的放射化学等等,都属于物理化学的范畴;但作为一门基础课程,其内容自然着重基础知识,并且要考虑到先修和后继课程的内容而有所取舍。本课程把较多的时间用在经典热力学和宏观化学动力学上。物理课程中一些基本概念是本课程的必要基础,其中有些内容本课程中不再重复而直接引用,有些则要进一步加深和扩展,推广用于相变化及化学变化过程。本课程的热力学部分,又是以后学习化学热力学或化工热力学的必要基础。由于化学科学的发展,原来属于物理化学的内容有些已不同程度地进入无机化学课程中。例如电解质溶液中的平衡及电池的知识在无机化学及分析化学中已反复运用;本课程中要使用这些知识,但不再重复讲解。关于原子结构和分子结构,在物理学、无机化学和有机化学中已有基本知识,也是学习本门课程的基础。

物理化学中的原理和公式,概括了许多对象的共性。为了应用这些原理和公式,必须分析对象的具体情况:它由哪些化学物质组成?处于什么聚集态?有多少量?温度、压力又如何?发生什么变化?是相变化?化学变化?还是温度、压力、体积的变化?只有一种变化,还是同时有几种变化?变化后的情况如何?要解决的是平衡问题还是速度问题?是宏观性质问题还是微观性质问题?这些情况弄清楚了,才好考虑如何解决。

本章将对上述有关概念作概括的介绍,所提到的各点都是读

者必须明确的。这些内容在化学、物理、数学课程中已经学到的,读者应自己复习,我们只是选择性地加以强调或补充;关于宏观状态的描述和状态函数的概念,是化学热力学中十分重要的概念,读者在以前课程中学得不够,因此本章作了较详细的讨论。

1.2 微观性质

19 世纪初道尔顿(Dalton)提出原子学说时,原子的存在只是一个假说;现在,分子的大小和形状以及分子中原子的排列已经成为可用仪器显示的东西了。

从化学上看,物质的基本单元是分子。对于单原子分子来说,分子就是原子,而离子则是带正电或负电的原子或分子。氯化钠晶体是由许多 Na^+ 和 Cl^- 按一定空间排列方式结合而成的大分子,分子式应是 $(\text{Na}^+\text{Cl}^-)_x$,但为简便起见一般写成 NaCl ,即把 Na^+Cl^- 离子对(或称 NaCl 分子)作为氯化钠的基本单元。原子中有电子和原子核,后者还可再分。微观粒子最基本的性质是质量和能量。

1.2.1 原子的质量、原子量及物质的量

原子质量很小,如 ^{12}C 原子的质量为 $19.9268 \times 10^{-24}\text{g}$ 。用这样小的数值很不方便;原子量表中的数值是相对原子质量,是把 ^{12}C (质量数为12,即核中含有6个中子和6个质子的C原子)的质量的 $1/12$ 定为原子质量单位(amu)时得出的相对值($1\text{amu} = 1.6605655 \times 10^{-24}\text{g}$)。自然界的碳中含 ^{12}C (原子量=12(准确))98.893%及 ^{13}C (原子量13.003354)1.107%,所以碳的相对原子质量(原子量)为12.011。分子中各原子的相对原子质量之和称为该物质的相对分子质量(分子量)。

在国际单位制(简称为SI)中质量 m 的单位是千克(kg),物质的量的单位是摩尔(mole,符号写为mol)。1mol的物质是指其中含有指明的基本单元的数目等于12g(准确)碳-12中 ^{12}C 原子的数目。这个数目等于 6.022045×10^{23} ,称为阿伏加德罗(Avogadro)数; $6.022045 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$ 称为阿伏加德罗常数,以 N_0 表示。例如硫,若指明基本单元为S,则1mol指 N_0 个S;若指

明基本单元为 S_8 , 则 1mol 指 N_0 个 S_8 。 1mol 的各种物质的质量各不相同, 但所含的基本单元的数目一样。所以在理论上进行比较和讨论时, 用摩尔比用重量或质量更为合适。

1.2.2 分子的动能

分子可以在空间中移动(或称平动)和转动。分子中原子间的化学键像弹簧一样可以伸缩, 化学键之间的夹角亦可变动, 这即分子的振动。正如原子中电子的能量只允许取某些不连续的数值一样, 分子的振动能和转动能及在一定空间范围内移动时的平动能, 都是不连续的。正如氢原子中的电子能级改变时吸收或放出紫外光, 振动和转动能级改变时吸收或放出红外光。用光谱仪测量光的频率, 可以计算化学键的键长及力常数(表征键的强弱)。能级公式将在统计热力学初步一章中介绍。

据分子运动论, 分子平均平动能 $\langle e_i \rangle = (3/2)kT$, k 为波尔兹曼(Boltzmann)常数; 能量在 ε^* 以上的分子数 N^* 占分子总数 N 的分数

$$N^*/N \approx e^{-\varepsilon^*/kT} \quad (1-1)$$

可见, 能量较大的分子很少。例如 $\varepsilon^* > 5kT$ 时, $N^*/N < 1 \times 10^{-2}$; $\varepsilon^* > 10kT$ 时, $N^*/N < 1 \times 10^{-4}$ 。

1.2.3 分子间势能

由于每个分子中有带正电荷的原子核和在核外运动的电子, 所以分子间存在吸引和排斥的相互作用。这种相互作用可以用力或势能的大小来表示。非极性球形分子(如 Ar 、 Ne 、 CH_4 等)的分子间势能 $u(r)$ 与距离 r 的关系为

$$u_{\text{引}}(r) = -\frac{A}{r^6}, \quad u_{\text{斥}}(r) = \frac{B}{r^n} \quad (1-2a)$$

式中 $n > 6$, A 和 B 与分子性质有关。由上式看出, $r \rightarrow \infty$ 时 $u(r) \rightarrow 0$, 即计算 $u(r)$ 时, 是以两者相距无限远时的势能作为零。将互相

吸引的两分子的距离拉开需要供给能量, 即 $u_{\text{引}}(r=\infty) > u_{\text{引}}(r)$, 所以 $u_{\text{引}}(r) < 0$; r 拉开时 $u_{\text{引}}(r)$ 负得少了, 即 $u_{\text{引}}(r)$ 增加。将互相排斥的分子的距离压缩需要供给能量, 所以 $u_{\text{斥}}(r) > 0$ 。对于非极性分子, $n \approx 12$

$$u(r) = u_{\text{引}} + u_{\text{斥}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1-2b)$$

此式称为兰纳-琼斯(Lennard-Jones)(6, 12)势能函数。

根据这个关系式, 势能曲线 $u(r)-r$ 的特征如下:

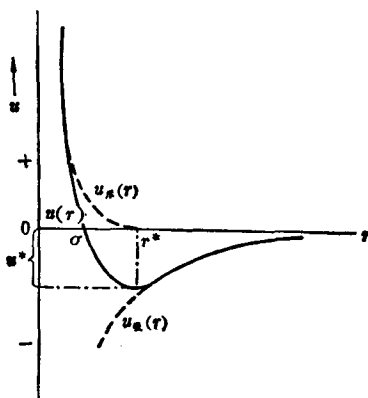


图 1-1 分子间势能曲线

r 缩短时 $\frac{1}{r^{12}}$ 和 $\frac{1}{r^6}$ 都增大, 但前者的增加更为迅速, 所以 r 小于一定数值 σ 后, $|u_{\text{斥}}| > |u_{\text{引}}|$; 而当 $r > \sigma$ 时, 则 $|u_{\text{斥}}| < |u_{\text{引}}|$ 。 σ 是 $u_{\text{斥}}$ 与 $u_{\text{引}}$ 对消使 $u=0$ 时的分子间距离。 $r=r^*$ 时势能极小。

以上讲的是两个不带电荷的分子之间的势能。

按照电学中库伦定律, 两个电荷为 q_1 及 q_2 的点电荷间的作用力

$$F = Kq_1q_2/(\epsilon_r r^2) \quad (1-3)$$

式中 ϵ_r 称为介电常数, 在真空中 $\epsilon_r=1$ 。介质的介电常数较大时,

电荷间相互作用力减小。 K 为比例常数。

以 $r=\infty$ 时的势能 $u=0$ 作为计算 u 的起点,

$$u(r) = Kq_1q_2/(e_r r) \quad (1-4)$$

q_1 与 q_2 同号时 $u>0$ (相斥), q_1 与 q_2 异号时 $u<0$ (相吸)。

当距离增大一倍时,两个离子间的势能变成 $1/2$, 但两个电中性分子间吸引的势能却变成 $1/2^6$ 了。所以人们称电中性分子间作用力为近程力(很近才明显), 离子间静电作用力为远程力(较远时仍不可忽视)。

1.3 宏观性质

分子中的键长、力常数、分子的转动惯量、分子动量等等描述的是单个分子的性质。在物理化学中我们研究的对象一般是大量原子或分子等基本单元的集合。我们测量物体的温度、压力、体积、密度、热容、粘度、表面张力等等, 测量的是大量分子的平均行为或总体表现, 这些性质称为物体的宏观性质。

气体分子运动论假设气体分子是杂乱地运动, 并作弹性碰撞的, 本身不占体积并且无相互吸引的质点。分子运动论把压力看作是碰在单位面积上的具有各种动量的大量质点的平均作用结果; 温度的高低反映分子的平均动能的大小。

1.3.1 体积

体积为物体占有的空间, 并非物体中分子本身的总体积。1 mol 理想气体在标准状况下 (0°C 及 76cmHg , 以 STP 表示) 占有的空间都是 22.414L , 但 1 mol 物质中分子本身的总体积很小。Ar 和 CH_4 的分子直径各为 $3.5\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=10^{-8}\text{cm}$) 和 $3.8\text{\AA}$, 所以气体中分子间的平均距离很大。

固体和液体的体积与其中分子本身的总体积则是接近的。铜晶体可看作是相同的球(铜原子)的紧密堆积, 紧邻每个铜原子对称地排布着 12 个铜原子; 在氯化钠晶体中每个 Na^+ 周围有 6 个 Cl^- , 每个 Cl^- 周围有 6 个 Na^+ 。换句话说, 铜晶体中 Cu 的配位数为 12, 氯化钠晶体中 Na^+ 或 Cl^- 的配位数都

是 6。

固体熔化时, 体积一般增加 10% 左右, 这是由于液体中存在空隙。少数固体熔化后体积反而缩小。例如冰熔化时, 氢键部分断裂, 使体积缩小。

紧密堆积的分子之间亦有空隙。固体及液体中分子间空隙较小, 所以其共同点是压缩性很小(这与气体不同), 因此, 固态及液态统称为凝聚态。气体及液体的共同点是有流动性(这与固体不同), 因此统称为流体。通常用符号 g 、 l 及 s 表示气态、液态及固态, 例如 $H_2O(g)$ 表示 1mol 水蒸气。

国际单位制中, 体积的单位是立方米(m^3)。

$$\begin{cases} 1 \text{ dm}^3 (\text{分米}^3) = 10^{-3} \text{ m}^3 \\ 1 \text{ L (升)} \equiv 1 \text{ dm}^3 \end{cases} \quad (1-5)$$

1.3.2 压力

压力为垂直作用于单位面积上的力, SI 中以每平方米(m^2)面积上 1 牛[顿](N)的力, 作为压力单位, 称为帕[斯卡](Pa), 即 $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。换算为 cgs 制单位时, $1 \text{ Pa} = (10^5 \text{ dyn})(10^2 \text{ cm})^{-2} = 10 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

物理化学中目前仍常用标准大气压作为压力单位。1 标准大气压等于在重力加速度 $g = 9.80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 的地点, 76 cm 高的 0°C 的汞柱产生的压力。标准大气压简称大气压(atm)①。

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= (0.76 \text{ m})(13.5951 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})(9.80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}) \\ &= 101325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 101325 \text{ Pa} \end{aligned}$$

($13.5951 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 是 Hg 在 0°C 下的密度。)

此外高压工作常用千巴(kbar)作为单位, 低压时常用托(Torr)作为单位, 工程上常用工程大气压, 即公斤力·厘米 $^{-2}$ ($\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$)作为单位。各单位间关系如下

① “大气压”与“气压”意思不同, 前者是压力单位, 后者指某时某地“大气的压力”(简称大气压力或气压), 例如说气压为 0.98 大气压(0.98 atm)。

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Pa} \equiv 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \\ 1 \text{ atm} \equiv 101325 \text{ Pa (准确值)} \\ 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \\ 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} \\ 1 \text{ atm} = 1.0332 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2} \end{array} \right. \quad (1-6)$$

读者试计算 760mm 水柱的压力, 用 $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 、atm 及 $\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ 表示。

1. 3.3 温度

温度的意思是冷热的程度, 但要定量地表示, 就要测量某种性质在冷热程度不同时的变化, 例如水银温度计观测的是 Hg 体积的变化, 气体温度计表示的是气体在定压下体积的变化或定体积下压力的改变。

1662 年波义尔(Boyle)测量空气体积与压力的关系, 结论是在一定温度下 p 与 V 的乘积是常数。这称之为波义尔定律。波义尔的实验比较粗糙, 后人精确的实验指出, 波义尔定律只能较好地描述较低压力下的实验结果, 压力趋近于零时, 各种气体都符合波义尔定律。因此波义尔定律应正确地表达为:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = C, \quad (C \text{ 为温度的函数}) \quad (1-7)$$

遵从波义尔定律的气体称为理想气体。从上式人们想到, 可以利用气体的在 $p \rightarrow 0$ 时的 (pV) 值的大小来表示温度 T 的高低。

$$\text{即令} \quad T \propto \lim_{p \rightarrow 0} (pV) \quad (1-8a)$$

用水的沸点(即水与 1atm 的蒸汽成平衡时的温度) T_b , 和水的冰点(即被 1atm 的空气所饱和的水与冰成平衡时的温度) T_i 作为温标的两个定点时, 实验结果是

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV) T_b}{(pV) T_i} = 1.36609 \pm 0.00004$$

$$\text{于是令} \quad \frac{T_b}{T_i} = 1.36609 \pm 0.00004 \quad (1-8b)$$