

高等学校试用教材

物理化学

上册

天津大学物理化学教研室编

人民教育出版社

高等学校试用教材

物 理 化 学

上 册

天津大学物理化学教研室编

人 民 教 育 出 版 社

本书系按 1977 年全国高等学校工科化学教材会议制订的《物理化学》教材编写大纲编写的,可作为高等学校化工类型各专业的试用教材,也可供其他有关专业参考使用。

全书分上、下两册出版。上册有气体,热力学第一、第二定律,化学平衡,统计热力学,相平衡;下册有溶液热力学,电化学,表面现象,化学动力学,胶体化学等章。

为满足化工类型各专业的不同需要,并适应教学质量将逐年提高的趋势,本书在取材上,范围稍广,有浅有深,但全书重点阐述了基本概念和基本理论。

全稿经主审单位大连工学院,审阅单位北京化工学院等 13 所高等院校审阅。

本书由天津大学物理化学教研室集体编写,初稿执笔者有李竞庆、宋世谟、李宜泉、杨光中、廖兴树、庄公惠、王正烈。

高等学校试用教材

物 理 化 学

上 册

天津大学物理化学教研室编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 14.5 插页 1 字数 351,000

1979 年 1 月第 1 版 1979 年 7 月第 1 次印刷

印数 00,001—38,000

书号 13012·0274 定价 1.10 元

序 言

本书是按照 1977 年全国高等学校工科化学教材会议制订的《物理化学》教材编写大纲编写的。初稿完成后, 又经教育部组织的工科物理化学教材审稿会审定为高等学校化工类型各专业的试用教材, 也可供其他有关专业参考使用。

在本书编写过程中, 总结了以往所用教材(1963 年及 1965 年化工类型各专业《物理化学》试用教材, 刘云浦等修订)的教学经验, 参阅了最近几年国外出版的物理化学教科书。在章节和内容上都比前一版本有所改进及充实提高。加强了基本概念及基础理论的阐述, 注意了理论与实际的联系, 并适当介绍了物理化学领域的一些新的进展。本书还增加了统计热力学基础及溶液热力学两章。鉴于结构化学为选修课, 另有专书出版, 本书未编入。

我们本着教材建设要看得远一点的想法, 集思广益, 发挥集体智慧, 来完成这次编写任务的。既要满足化工类型各专业的不同需要, 又要适应教学质量逐年提高的要求, 所以在取材上, 范围稍广, 有浅有深, 但各专业共同需要的基本内容为本书的重点。这些内容是化工学科的化学原理基础, 极为重要, 必须认真加强教学, 保证达到学习效果。部分专业需要或稍深的内容, 排成小字或用星号(*)标明。各院校在试用中, 可根据需要和学生水平, 进行选学或选读。

遵照教育部有关文件的规定, 本书采用了国际单位制(SI), 适当介绍或部分并用现存的其它单位。

因时间仓促, 水平有限, 本书仍难免有缺点错误, 欢迎在试用中提出宝贵意见。

目 录

第一章 气体的 $P-V-T$ 性质	1
(一) 理想气体	4
§ 1-1 理想气体状态方程	4
§ 1-2 分压定律及分体积定律	11
(二) 真实气体	15
§ 1-3 真实气体的 $P-V_m$ 图、饱和蒸气压和临界态	16
§ 1-4 真实气体的状态方程	20
§ 1-5 压缩因子	30
习 题	39
第二章 热力学第一定律	43
(一) 热力学第一定律	44
§ 2-1 基本概念及术语	44
§ 2-2 热力学第一定律及内能	50
§ 2-3 恒容热、恒压热及焓	55
(二) 过程热的计算	59
§ 2-4 热容	59
§ 2-5 相变热	75
§ 2-6 溶解热与冲淡热	82
§ 2-7 化学反应热	88
(三) 可逆体积功的计算	107
§ 2-8 可逆过程及可逆体积功	110
(四) 稳流过程	117
§ 2-9 稳流过程的热力学第一定律	117
习 题	127
第三章 热力学第二定律	133
§ 3-1 热力学第二定律	134

§ 3-2	卡诺循环及热机效率	138
§ 3-3	熵和熵差的计算	145
§ 3-4	热力学第三定律	163
*§ 3-5	过程的热力学分析	170
§ 3-6	自由能和自由焓	177
§ 3-7	纯物质单相物系的热力学性质	188
*§ 3-8	纯物质的热力学性质图	195
习 题		204
第四章 化学平衡		211
§ 4-1	偏摩尔量和化学位	212
(一) 理想气体的化学平衡		222
§ 4-2	化学平衡的条件和化学平衡常数	222
§ 4-3	平衡常数及平衡组成的计算	227
§ 4-4	化学反应的等温方程式	235
§ 4-5	化学反应的标准自由焓差	239
§ 4-6	温度对化学平衡常数的影响——等压方程式	245
§ 4-7	各种因素对平衡组成的影响	256
*§ 4-8	同时反应平衡组成的计算	264
(二) 非理想气体的化学平衡		267
§ 4-9	逸度及逸度系数	267
§ 4-10	逸度的计算	271
§ 4-11	实际气体的化学平衡	276
习 题		280
*第五章 统计热力学基础		286
§ 5-1	玻尔兹曼能量分布和能量分布定律	287
§ 5-2	玻尔兹曼分布与平衡分布	290
§ 5-3	分子的配分函数 q 及其计算	301
§ 5-4	分子的配分函数与理想物系的内能和热容的关系	310
§ 5-5	分子的配分函数与理想物系的焓函数关系	318
§ 5-6	配分函数与平衡常数——简单结构的气体反应 平衡常数的计算	328

习 题	332
第六章 相平衡	337
(一) 单组分物系的相平衡	338
§ 6-1 液体的饱和蒸气压和沸点	338
§ 6-2 单组分物系的两相平衡	341
§ 6-3 单组分物系的相图	349
§ 6-4 多相平衡条件和相律	354
(二) 二组分物系气-液平衡	363
§ 6-5 溶液组成的表示方法及其换算	363
§ 6-6 拉乌尔定律和亨利定律	365
§ 6-7 理想溶液及其蒸气压-组成图	373
§ 6-8 二组分理想溶液的沸点-组成图及气-液组成图	381
§ 6-9 二组分完全互溶物系的相图	384
§ 6-10 杠杆规则	391
§ 6-11 二组分完全互溶物系的蒸馏	396
§ 6-12 二组分部分互溶物系的气-液平衡相图	400
§ 6-13 二组分不互溶物系的气-液平衡——水蒸气蒸馏	406
(三) 二组分物系固-液平衡	411
§ 6-14 具有低共熔点的二组分物系固-液平衡相图	412
§ 6-15 形成化合物的二组分物系固-液平衡相图	417
§ 6-16 形成固态溶液的二组分物系固-液平衡相图	422
(四) 三组分物系相平衡	425
§ 6-17 溶质在两不互溶液相中的分配——分配定律	425
§ 6-18 三组分物系的图解表示法	427
§ 6-19 三组分部分互溶物系的液-液平衡相图	430
习 题	434
附录	
附录一 国际单位制	443
附录二 国际原子量表(1975)	445
附录三 基本常数	447

附录四	换算系数	447
附录五	某些物系的临界参数	448
附录六	某些气体的恒压热容与温度的关系	449
附录七	某些物质的标准生成热、标准生成自由焓、 标准熵及热容 (25°C)	451
附录八	某些有机化合物的燃烧热	455

第一章 气体的 $P-V-T$ 性质

物质均由大量分子组成。按照分子运动论的观点，组成物质的分子之间是存在一定距离的，彼此间也有作用力，并且分子是永远不停地在作不规则的运动。分子间的作用力有吸引力和排斥力两种，在通常情况下，则表现出相互吸引。分子的运动可以有平动、振动及转动三种形式。分子间引力的作用使分子彼此趋向结合，分子间的排斥力使彼此趋向分离。这两个矛盾着的因素作用的结果，使分子有气、液、固三种聚集状态。

气体分子之间的作用力不足以克服分子不规则运动的分离倾向。所以气体可以无限制地膨胀，充满任意形状和大小的容器。固体分子间的作用力较大，使分子有固定的平衡位置，分子只能在平衡位置附近振动。所以固体有一定程度的刚性，能够抗拒外来的变形作用，表现出有一定的形状和体积。介于气体和固体之间，如果分子间的作用力使分子间能维持一定的平均距离，但又不足以使分子有固定的平衡位置，则形成液体。所以液体有一定的体积，而不能象气体那样无限地膨胀，但还不能象固体那样表现出一定程度的刚性，使液体还有流动性，其外形随着容器而变化。随着温度、压力的变化，各物质分子间作用力的大小和分子运动的剧烈程度都会发生变化，往往可使物质由一种聚集状态转变为另一种聚集状态。

化工生产所处理的物质往往为气体。它们有各种各样的性质。对纯物质来讲，压力、温度和体积是三个最基本的性质；至于混合物，基本性质还包括组成。这些基本性质是可以直接测定的，常作为控制生产过程的主要指标和研究其他性质的基础。

压力是气体垂直作用于容器单位面积上的力, 常用符号 P 表示。在简称为 SI 的国际单位制中, 力的单位是牛顿 (N), 面积单位是 m^2 , 所以压力单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$), 称为帕斯卡 (Pascal), 简称为帕 (Pa)。此外, 压力也习用大气压 (atm) 和液柱高度来表示。

气体的体积即它们所占空间的大小, 常用符号 V 。在 SI 制中, 体积的单位为 m^3 。由于气体能充满容器的全部空间, 所以气体的体积就是容纳气体的容器的容积。

温度是定量地表示物质冷热程度的物理量, 常用符号 T 。在 SI 制中, 温度的高低用开尔文 (Kelvin) 表示; 简称为开 (K)。在 1 大气压下, 水的冰点定为 273.15 K, 纯水的沸点定为 373.15 K, 其间的温度间隔均分为 100 度, 开尔文也叫绝对温度。除绝对温度外, 摄氏温度 $^{\circ}\text{C}$ 也是一种常用温度表示法。在 1 大气压下, 水的冰点定为 0°C , 纯水的沸点定为 100°C , 其间也均分成 100 度。由此可见, 绝对温度的 1 度温度间隔和摄氏温度的 1 度温度间隔是相同的。如果用 T 表示绝对温度, t 表示摄氏温度, 它们的数值转换关系如式 (1-1) 所示

$$T = 273.15 + t \quad (1-1)$$

例 1-1 空气的主要组分是氧和氮。已知氧和氮的摩尔分数分别为 $y_{\text{O}_2} = 0.21$, $y_{\text{N}_2} = 0.79$, 求空气中氧和氮的质量分数 W_{O_2} 及 W_{N_2} 。

解: 已知空气中氧及氮的摩尔分数 y_{O_2} 及 y_{N_2} 后, 因摩尔分数 $y_i = \frac{n_i}{n}$, 只要确定了空气的摩尔数 n , 则可求出其中氧和氮的摩尔数 n_{O_2} 及 n_{N_2} 。进一步由这两个组分的摩尔数及相应的分子量 M 求出氧和氮的质量 m_{O_2} 及 m_{N_2} , 就可由质量分数 $W_i = \frac{m_i}{m}$ 求得相

应的质量分数。为此，计算过程先得假设一个空气的摩尔数 n 作为计算的依据，称为基准。从原则上讲，基准的数值可以是任意的，空气量的多少不会影响其组成，但在实际计算中应力求数值方便，以简化计算过程。现假设

基准：空气量 $n = 100 \text{ mol}$

$$n_{\text{O}_2} = n y_{\text{O}_2} = 100 \times 0.21 = 21 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2} = n y_{\text{N}_2} = 100 \times 0.79 = 79 \text{ mol}$$

则 100 mol 空气中氧和氮的质量分别为

$$m_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \frac{M_{\text{O}_2}}{1000} = 21 \times \frac{32}{1000} = 0.672 \text{ kg}$$

$$m_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} \frac{M_{\text{N}_2}}{1000} = 79 \times \frac{28}{1000} = 2.212 \text{ kg}$$

空气质量 m 为

$$m = m_{\text{O}_2} + m_{\text{N}_2} = 0.672 + 2.212 = 2.884 \text{ kg}$$

$$W_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{m} = \frac{0.672}{2.884} = 0.233$$

$$W_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{m} = \frac{2.212}{2.884} = 0.767$$

或

$$W_{\text{N}_2} = 1 - W_{\text{O}_2} = 1 - 0.233 = 0.767$$

气体的质量 m 或摩尔数 n 与压力 P 、体积 V 和温度 T 之间是有联系的。这类实例很多，譬如取一定量的气体，若恒定其体积，则压力会随温度升高而加大，或当维持压力恒定时，则其体积也随温度而变化。描述气体的量和 P 、 V 、 T 性质间定量关系的方程叫状态方程。由于 P 、 V 、 T 数值容易直接测量，故状态方程常用作生产上气体计量及管路、容器设计的一种依据，也是研究其他性质的一个重要基础。

(一) 理想气体

§ 1-1 理想气体状态方程

1. 理想气体的 P - V - T 关系

气体的状态方程一般是经实验测定归纳出来的。这项工作开始于 17 世纪中期, 当时实验的介质一般是空气、氧、氢等。由于技术条件的限制, 实验时所用的气体压力只在几个大气压以内, 且各物理量的测量精度也不高。经过一个多世纪的工作, 归纳出各种低压气体都服从同一个状态方程, 为

$$PV = nRT \quad (1-2)$$

式中 n 为气体的摩尔数, P 、 T 分别是气体的压力和绝对温度, V 就是 n 摩尔气体在压力 P 、温度 T 时的体积。 R 是一个常数, 实验证明其值与气体种类无关, 故称通用气体常数。但其数值随式 (1-2) 中 P 、 V 、 n 所用单位不同而不同。例如 P 、 V 、 n 、 T 都用 SI 单位时, 可得

$$R = 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

式中 J 表示焦耳; 若分别用大气压、升、摩和开表示 P 、 V 、 n 和 T 时, R 值为

$$R = 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由于绝对温度 T 和摄氏温度 t 不是成正比的关系, 所以在 $PV = nRT$ 关系式中的温度只能用绝对温度, 不允许直接用摄氏温度代入。

将下式代入式 (1-2), $n = 1000 \frac{m}{M}$

可得
$$PV = 1000 \frac{m}{M} RT \quad (1-2a)$$

式(1-2a)是低压气体 P - V - T 关系的另一种表示法, 式中 m 是气体的质量, 以千克表示; M 是气体的分子量。

低压气体状态方程的实际用途很多。从原则上讲, 式(1-2)中包含了 P 、 V 、 T 、 n 四个可变的物理量, 如果已知其中任意三个的数值, 就可由方程式求出另一个变数的值。下面用几个实例来说明 $PV = nRT$ 的具体应用。

例 1-2 丙烯气在进入氯丙烯反应器入口处的压力为 $2.35 \times 10^5 \text{ 牛} \cdot \text{米}^{-2}$, 温度为 380°C 。若每小时需输入丙烯 50 千克, 求反应器入口处每小时输入丙烯的体积。

解: 式(1-2a)可写成

$$V = 1000 \frac{m}{MP} RT$$

已知: $P = 2.35 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

$$T = 380^\circ\text{C} = 273.15 + 380 \approx 653 \text{ K}$$

$$m = 50 \text{ kg}$$

$$M = 42$$

因压力 P 及所求体积 V 等都采用 SI 制, 故通用气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。把已知数代入上式, 得

$$\begin{aligned} V &= 1000 \times \frac{50}{42} \times \frac{1}{2.35 \times 10^5} \times 8.314 \times 653 \\ &= 27.5 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

例 1-3 某空气压缩机每分钟吸入 1 大气压、 30°C 的空气 41.2 米^3 。经压缩后, 排出空气为 1.9 大气压、 90°C 。求每分钟排出空气体积。

解: 压缩机进出口空气的量及性质为

	吸 入 空 气	排 出 空 气
摩尔数	n_1	n_2
压 力	$P_1 = 1 \text{ atm}$	$P_2 = 1.9 \text{ atm}$
温 度	$T_1 = 303 \text{ K}$	$T_2 = 363 \text{ K}$
每分钟体积	$V_1 = 41.2 \text{ m}^3$	V_2

压缩机稳定操作时,单位时间吸入空气量与排出量相等,即

$$n_1 = n_2$$

由式(1-2)得

$$n = \frac{PV}{RT}$$

则

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

或

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{P_2}$$

把已知值代入上式

$$V_2 = \frac{1 \times 41.2}{303} \times \frac{363}{1.9} = 26.0 \text{ m}^3$$

在例 1-3 的计算中导得了一定量低压气体状态变化时存在着下述关系:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (1-3)$$

如果一定量低压气体状态变化时还有其它特殊关系,如恒温、恒压或恒容,则式(1-3)还可以进一步简化。

$$\text{若 } n_1 = n_2, T_1 = T_2, \text{ 则 } P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (1-4)$$

$$\text{若 } n_1 = n_2, P_1 = P_2, \text{ 则 } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (1-5)$$

$$\text{若 } n_1 = n_2, V_1 = V_2, \text{ 则 } \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (1-6)$$

例 1-4 由气柜经管道输送 1.4 大气压, 40°C 的乙烯, 求管道内乙烯的密度 ρ 。

解: 因密度 ρ 表示单位体积中物质的质量, 即

$$\rho = \frac{m}{V}$$

针对低压气体, 可由式(1-2a)得

$$PV = 1000 \frac{m}{M} RT$$

则

$$\frac{m}{V} = \frac{PM}{1000RT}$$

即

$$\rho = \frac{PM}{1000RT}$$

$$\text{已知: } P = 1.4 \text{ atm} \quad T = 313 \text{ K}$$

$$M = 28$$

$$R = 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ l}}$$

$$= 0.08206 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

将已知数代入密度计算式, 得

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1.4 \times 28}{1000 \times 0.08206 \times 10^{-3} \times 313} \\ &= 1.526 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

工业上所遇到的气体大多为混合气体, 实验证明低压混合气体也服从 $PV = nRT$ 关系式。当用低压气体状态方程来求混合气体的质量或密度时, 都需要用混合气体分子量。纯物质有确定的分子量 M , 混合物则不同, 其分子量随混合物中所含组分的种类和组成而变化, 所以称作平均分子量, 以 $\bar{M}$ 表示。混合物的平均分子量 $\bar{M}$ 和纯物质的分子量 M 相似, 可以由混合物的质量 m 和混合物的摩尔数 n 按式(1-7)来确定。

$$\bar{M} = 1000 \frac{m}{n} \quad (1-7)$$

若有 1、2 两种纯气体以 n_1 和 n_2 摩尔混合形成混合气体，两种纯气体的分子量分别为 M_1 及 M_2 。则

混合气体的摩尔数 $n = n_1 + n_2$

混合气体的质量 $m = m_1 + m_2 = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{1000}$

代入式(1-7)，得

$$\bar{M} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n} = \frac{n_1}{n} M_1 + \frac{n_2}{n} M_2$$

即 $\bar{M} = y_1 M_1 + y_2 M_2 \quad (1-8)$

对于多组分的混合物，计算平均分子量的通式为

$$\bar{M} = \sum y_i M_i \quad (1-9)$$

例 1-5 空气组成为 $y_{O_2} = 0.21$ ， $y_{N_2} = 0.79$ 。求空气的平均分子量。

解：由式(1-9)可得空气的平均分子量 $\bar{M}$ 为

$$\bar{M} = y_{O_2} M_{O_2} + y_{N_2} M_{N_2} = 0.21 \times 32 + 0.79 \times 28$$

则 $\bar{M} = 6.72 + 22.12 = 28.84$

例 1-6 某厂用蓄热炉裂解渣油时，每消耗 81 千克渣油可从气柜中测得产生裂解气 51 米³，柜内气体压力为 1.02 大气压，温度为 27°C。裂解气组成如下：

组 分	CH ₄	H ₂	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ 以上	N ₂
摩尔百分数	28.2	15.0	2.7	29.4	4.4	9.3	0.5	3.8	6.7

求该蓄热炉裂解渣油的产气率。产气率等于制得裂解气的质量除

以消耗原料油的质量所得的分数。

解：已知每消耗 81 千克渣油时可得裂解气的 $P=1.02 \text{ atm}$, $T=300\text{K}$, $V=51\text{m}^3$ 。由式(1-2)可求出裂解气的摩尔数 n 为

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.02 \times 51 \times 1000}{0.08206 \times 300} = 2113 \text{ mol}$$

裂解气为混合气体。从裂解气的摩尔数 n 求其质量时，需由式(1-9)计算平均分子量 $\bar{M}$ 。

组 分 i	CH_4	H_2	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4 以上*	N_2
摩尔分数 y_i	0.282	0.150	0.027	0.294	0.044	0.093	0.005	0.038	0.067
分子量 M_i	16	2	44	28	30	42	44	56	28
$y_i M_i$	4.51	0.30	1.188	8.23	1.32	3.91	0.22	2.13	1.875

* C_4 以上物质近似按 C_4H_{10} 处理。

$$\bar{M} = \sum y_i M_i = 23.7$$

则 产气率 $= \frac{n\bar{M}}{1000} \times \frac{1}{81} = \frac{2113 \times 23.7}{1000 \times 81} = 0.618$

$PV=nRT$ 是各种低压气体普遍服从的规律，它所描述的气体行为与气体的化学性质无关，人们常把气体的这种行为称为理想行为，把状态方程 $PV=nRT$ 叫作理想气体状态方程。凡是气体的 P - V - T 行为服从理想气体状态方程时，就称为理想气体。

随着生产的发展，加压气体的应用日益广泛，并且测量气体压力、温度、体积的精度也日益提高。在这种情况下，实验结果表明加压气体并不符合理想行为。只有在压力趋于零的极限情况下，各种气体才严格服从理想气体状态方程，所以理想气体是各种气体在压力趋于零时的极限情况。在这种极限情况下，气体的体积很大，气体分子间的距离很远，所以可以认为分子之间没有作用力，同时分子本身的体积与气体所占体积相比，可以忽略不计。尽管