

物理化学

· 上册 ·

黄启巽 魏 光 吴金添 编著

厦门大学出版社

高等学校教材

物 理 化 学

上册

厦门大学物理化学教研室

黄启巽 魏 光 吴金添 编著

厦门大学出版社

[闽]新登字 09 号

高等学校教材

物理化学

上册

黄启巽 魏 光 吴金添 编著

*

厦门大学出版社出版发行

三明地质印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 15.5 印张 388 千字

1996 年 10 月第 1 版 1996 年 10 月第 1 次印刷

印数:1—2000 册

ISBN 7-5615-1135-3/O·66

定价:15.50 元

前 言

本书系以教委颁布的教学大纲所规定内容为基础,并考虑到反映现代科学水平而编写的综合性大学化学系“物理化学”教材。本书也可作为其它同类专业的参考书。

为了体现专业基础课的要求,编写过程中力求做到深入浅出地阐明本学科的基本理论、基本概念和基本方法,尽量反映现代科学水平。

在内容处理上,对经典热力学部分,在不影响体系的逻辑性和完整性的基础上,采用较为简练的叙述方法,浓缩内容,为增添化学动力学部份的新内容提供篇幅。化学动力学共分三章:第八章“反应速率与机理”、第九章“化学动力学的统计理论”和第十章“几类具有特殊性质的反应动力学”。在这部份中尽量做到既注意基础理论的介绍又适当地反映学科发展近况。

本书(上、下两册)前身即我校化学系 80 年代中期以来使用的教材;其中第一、二、三、四、七、十一、十二、十三等章由黄启巽编写;第五、六章由魏光编写;第八、九、十章由吴金添编写,最后由黄启巽修改统稿。90 年代以后,随着教学改革的不深入,尤其是国家教委批准我系创建“基地班”以来,为了适应培养跨世纪人才的需要,于 95 年即本书正式出版前夕,在原有体系基础上再一次进行删繁扩新、全面修整,同时物理量符号单位尽量改用国家标准和国际 ISO 标准。上册修改工作由魏光完成、下册修改工作由吴金添完成;全书由黄启巽订稿。

由于编者水平有限,本书不论在观点、方法、内容取舍以及文字表达方面,肯定会存在不少缺点和错误,希望读者不吝指正。

编者曾受业于卢嘉锡教授和田昭武教授,他们在物理化学教学中的造诣,使我们受益匪浅,谨表谢意。编者还感谢周绍民教授和张乾二教授的关怀和指导,没有他们的支持,本书难以付梓。张朝炎副教授和教研室其它成员在本书初稿的实践过程中,提出了不少宝贵的意见和批评,有助于本书的修改和完善,顺以致谢。

厦大出版社第二编辑室宋文艳主任近十年来对本书的修改及出版极其关心并付出心血,特此致谢。

本书有幸得到了厦大化学系主任万惠霖教授、副主任许金钩教授和王南钦教授的热情推荐,本书还有幸得到厦门大学南强丛书编审委员会的大力支助,特在此一一表示衷心感谢!

编者

1995年8月于厦门大学

目 录

(上册)

第一章 气 体	(1)
§ 1—1 理想气体状态方程式	(1)
§ 1—2 理想气体混合物	(8)
§ 1—3 实际气体和理想气体的偏差	(11)
§ 1—4 气体的液化和临界状态	(13)
§ 1—5 实际气体状态方程式	(16)
§ 1—6 对比态和压缩因子图	(26)
习 题	(32)
第二章 热力学第一定律	(35)
§ 2—1 基本概念	(36)
§ 2—2 热力学第一定律	(43)
§ 2—3 功与可逆过程	(49)
§ 2—4 热容	(58)
§ 2—5 理想气体的热力学性质	(66)
§ 2—6 理想气体的卡诺循环	(74)
§ 2—7 焦耳—汤姆生效应	(77)
§ 2—8 热化学	(83)
§ 2—9 各种热效应	(91)
§ 2—10 热效应随温度变化关系	(102)
§ 2—11 键焓法估算生成热	(105)
习 题	(107)

第三章 热力学第二定律	(115)
§ 3—1 自然界过程的方向和限度	(115)
§ 3—2 热力学第二定律	(119)
§ 3—3 卡诺定理及其推论	(122)
§ 3—4 熵	(124)
§ 3—5 熵变计算	(132)
§ 3—6 热力学第二定律的统计意义	(144)
§ 3—7 热力学第三定律	(148)
§ 3—8 功函和自由焓	(153)
§ 3—9 热力学基本关系式	(160)
§ 3—10 功函和自由焓的有关性质	(164)
习 题	(170)
第四章 热力学在多组分体系中的应用	(175)
§ 4—1 化学势	(176)
§ 4—2 偏摩尔数量	(180)
§ 4—3 理想气体的化学势	(189)
§ 4—4 非理想气体的化学势	(196)
§ 4—5 理想溶液和稀溶液	(205)
§ 4—6 稀溶液的依数性	(219)
§ 4—7 非理想溶液	(229)
习 题	(237)
第五章 相平衡	(241)
§ 5—1 引 言	(241)
§ 5—2 相 律	(242)
§ 5—3 单组分体系的相平衡	(249)
§ 5—4 二组分体系气~液平衡	(265)
§ 5—5 二组分体系固~液平衡	(286)
§ 5—6 二组分体系气~固平衡	(307)

§ 5—7 三组分体系的相平衡.....	(310)
习 题.....	(325)
第六章 化学平衡	(334)
§ 6—1 引 言.....	(334)
§ 6—2 化学平衡的一般条件.....	(335)
§ 6—3 平衡常数.....	(342)
§ 6—4 平衡常数的测定和平衡组成的计算.....	(349)
§ 6—5 标准摩尔反应自由焓变的测定.....	(354)
§ 6—6 反应的耦合.....	(359)
§ 6—7 非理想体系的化学平衡.....	(362)
§ 6—8 温度对平衡的影响.....	(369)
§ 6—9 其它因素对平衡的影响.....	(376)
§ 6—10 多种化学反应同时平衡	(383)
§ 6—11 生化标准态的摩尔反应自由焓变	(386)
习 题.....	(389)
第七章 统计热力学初步	(395)
§ 7—1 引 言.....	(395)
§ 7—2 波尔兹曼分布定律.....	(400)
§ 7—3 配分函数和热力学性质的关系.....	(409)
§ 7—4 配分函数的求法.....	(419)
§ 7—5 单原子气体.....	(432)
§ 7—6 双原子及多原子气体.....	(435)
§ 7—7 定位粒子体系实例——原子晶体的热容.....	(439)
§ 7—8 平衡常数的统计热力学计算方法.....	(443)
§ 7—9 热力学定律的统计诠释.....	(453)
*§ 7—10 波色—爱因斯坦和费米—狄拉克的统计方法.....	(458)
*附 录	(464)
习 题.....	(465)

附录 I	物理常数和换算因子.....	(470)
附录 I	热力学数据表.....	(471)

第一章 气 体

物质的三种聚集状态——气态、液态和固态——以气态的性质最为简单,研究工作开展得较早,人们对它的认识比较清楚。固态和液态物质的结构较为复杂,但固体中分子(原子或离子)的排列具有一定的规则性,目前对它的认识已有较大的进展;而液体则呈无序状态,分子间距离短,相互作用力强,其性质规律较难准确描述。

气体和液体同属流体,具有流动性。气体能充满容纳它的容器,而液体的形状则随容器变化。低压下气体密度小,分子间距离大,相互作用力弱,极限情况下可以把气体分子当成无大小和无相互作用的质点,以此为基础拟出的简单气体模型可以解释低压下气体的一些基本性质。当压力增大,气体密度增加,则上述假设与实际情况偏差较大,必须加以修正。为讨论方便起见,常把气体分为两种类型:(1)理想气体和(2)实际气体。

本章重点讨论理想气体和实际气体状态方程式,作为后续各章讨论的基础。

§ 1—1 理想气体状态方程式

一、理想气体状态方程式

体系的状态为其各项物理性质和化学性质的综合表现。处于

一定状态时,表征体系各项性质的物理量如压力(p)、温度(T)、体积(V)、密度(ρ)、折射率(n_D)、电导率(κ)……之间存在着一定的关系,而表示这类关系的方程式,则称为“状态方程式”。

常用易于直接测量的物理量如 p 、 V 、 T 和 n (物质的量)以描述气体的状态。实验证实,当气体组成不变时(即 n 为恒量),一定状态下, p 、 V 、 T 三个变量中只有二个是独立的,也就是当压力和温度确定之后,体系的体积也随着确定了下来:

$$V = f(p, T) \quad (1-1)$$

对于数量可以变动的纯气体体系,描述体系性质时则需多引入另一变量——气体的物质的量 n , 即:

$$V = f(p, T, n) \quad (1-2)$$

理想气体状态方程式的实验基础是三个实验定律:(1)波义尔(Boyle)定律;(2)查理士—盖·吕萨克(Charles—Gay—Lussac)定律和(3)阿佛加德罗(Avogadro)定律。

1662 年波义尔由实验得出如下结论:

“恒温下一定量气体的体积与其压力成反比”。即

$$V = \frac{K_1}{p} \quad (T, n \text{ 恒定}) \quad (1-3)$$

或

$$pV = K_1 \quad (T, n \text{ 恒定})$$

其中 K_1 为取决于气体温度和数量的常数。

上述结论常称为“波义尔定律”。如作 $p \sim V$ 图,则可得如图 1-1 所示的双曲线型的等温线族。

1802 年盖·吕萨克在查理士的实验基础上进一步总结出如下规律,称为“查理士—盖·吕萨克定律”:

“恒压下一定量气体的体积与其温度成正比”。

可表示为:

$$V = K_2 T \quad (p, n \text{ 恒定}) \quad (1-4)$$

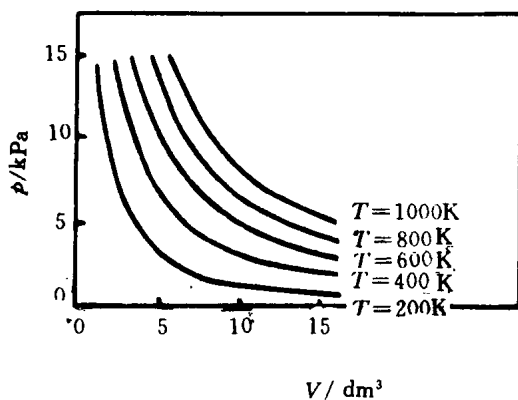


图 1-1 波义尔等温线

如作 $V \sim T$ 图, 则可得如图 1-2 所示的等压线族。

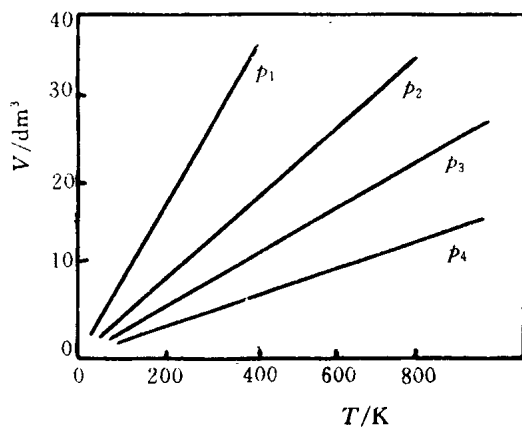


图 1-2 按查理士 盖·吕萨克定律作出的等压线(1 摩尔气体)

1811年阿佛加德罗作出了如下假设,这一假设后经实验证实,常称为“阿佛加德罗定律”:

“温度和压力恒定时,气体的体积与其物质的量成正比”。

$$V = K_3 n \quad (T, p \text{ 恒定}) \quad (1-5)$$

在第二章中我们将要看到这些表征体系状态的物理量 p 、 V 、 T 、 n 常称为“状态函数”,状态函数具有单值性,其微分为“全微分”(exact differential)。根据这一性质,由式(1-2):

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

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, p} dn \quad (1-6)$$

自以上三个实验定律可得出上式中有关的偏微系数。

由波义尔定律[(1-3)式]:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n} = - \frac{K_1}{p^2} = - \frac{V}{p} \quad (1-7)$$

由查理士—盖·吕萨克定律[(1-4)式]:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n} = K_2 = \frac{V}{T} \quad (1-8)$$

由阿佛加德罗定律[(1-5)式]:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, p} = K_3 = \frac{V}{n} \quad (1-9)$$

以式(1-7)、(1-8)、(1-9)结果代入式(1-6):

$$dV = \left(- \frac{V}{p} \right) dp + \left(\frac{V}{T} \right) dT + \left(\frac{V}{n} \right) dn$$

或
$$\frac{dV}{V} = - \frac{dp}{p} + \frac{dT}{T} + \frac{dn}{n}$$

上述两边不定积分的结果为:

$$\ln V = - \ln p + \ln T + \ln n + \ln R$$

式中积分常数 $\ln R$ 为一与气体性质无关的常数,而 R 称为“摩尔气体常数”。上式移项并除去对数符号,可得:

$$pV = nRT \quad (1-10)$$

此式称为“理想气体状态方程式”。波氏、查氏和阿氏定律,仅于低压($p \rightarrow 0$)时才与实验结果符合,故由它们导出的理想气体状态方程式也仅适用于低压情况下。

如以摩尔体积 $V_m = (\frac{V}{n})$ 代入,则上式可写成:

$$pV_m = RT \quad (1-11)$$

二、摩尔气体常数 R

摩尔气体常数 R 可根据下式由实验确定:

$$R = \frac{\lim_{p \rightarrow 0} (pV)}{nT} \quad (1-12)$$

压力趋于零时实验测量有困难,但可用外推法求得。恒温下,测量 V 随 p 变化关系,并作 $pV \sim p$ 图,外推至 $p \rightarrow 0$,由 pV 轴截距可求出 $\lim_{p \rightarrow 0} (pV)$ 值,代入上式即可求出 R 的数值。例如,已知 0°C (273.15K) 温度下当气体的物质的量为 1 摩尔时其值为 2271.1J ,代入上式得:

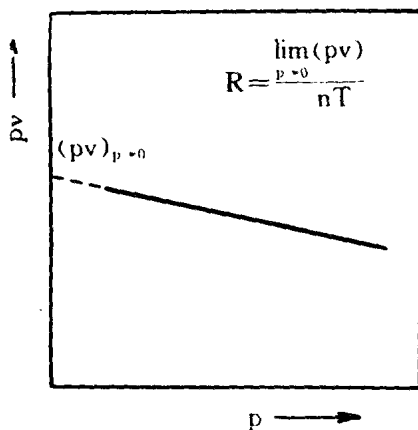


图 1-3 外推法求 R 值

$$R = \frac{2271.1 \text{ J}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由量纲分析得知 pV 乘积具有能量的量纲:

$$\{pV\} = \left\{ \frac{F}{A} \right\} \{V\} = \{F\} \{l\} = \{\text{能量}\} = \text{ML}^2\text{t}^{-2}$$

上式中符号 $\{X\}$ 表示物理量 X 的量纲, F 为作用力, A 为作用面积, l 为长度。而 M 、 L 、 t 分别为基本物理量——质量、长度和时间——的量纲。因此, R 的量纲为:

$$\{R\} = \frac{\{\text{能量}\}}{\{n\}\{T\}} = \text{ML}^2\text{t}^{-2}n^{-1}\theta^{-1}$$

式中 n 和 θ 分别表示物质的量和温度的量纲。

量纲分析是一种帮助判断物理量的物理意义和相互关系的有效手段,这种分析方法在后面还要遇到。

在SI单位制中能量单位用J(焦耳)表示。此外,能量还常用 dm^3kPa (立方分米·千帕斯卡)、 $\text{cm}^3 \cdot \text{kPa}$ (立方厘米·千帕斯卡)、cal(卡)和ergs(尔格)等单位表示。表示方法不同, R 的数值亦异,列表于下:

表 1-1 R 的各种不同数值

R	8.31442	0.082057	8.31442	1.98719	8.31442×10^7
单位	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{dm}^3 \cdot \text{kPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

计算气体的体积或压力时,用 $\text{dm}^3 \cdot \text{kPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{cm}^3 \cdot \text{kPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 等单位较方便;计算能量函数时,用 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 较方便;而计算气体分子运动速度或表面张力时(当用 $\text{C} \cdot \text{g} \cdot \text{S}$ 单位制表示时)用 $\text{erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 较方便。总之,应根据不同场合选择合适的 R 数值和单位。

三、理想气体状态方程式应用举例—摩尔质量的测定

气体的物质的量等于其质量 m 与摩尔质量 M 之比:

$$n = \frac{m}{M}$$

代入式(1-10):

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-13)$$

或
$$M = \left(\frac{m}{V} \right) \frac{RT}{p} = \frac{\rho RT}{p} \quad (1-14)$$

式中 $\rho = \frac{m}{V}$ 为气体的密度。由上式,在一定温度下,测定密度随压力变化关系,作 $\frac{\rho}{p} \sim p$ 图解并外推至 $p=0$, 求出 $\left(\frac{\rho}{p} \right)_{p \rightarrow 0}$ 值代入上式:

$$M = \left(\frac{\rho}{p} \right)_{p \rightarrow 0} RT \quad (1-15)$$

可以求出气体或蒸气的摩尔质量。

[例 1] 已知 273.2K 时 HBr 密度随压力变化实验数据如表 1-2 所示。试用外推法求其摩尔质量。

表 1-2 各种不同压力下 HBr 的密度(273.15K)

$p(\text{kPa})$	101.32	67.547	33.773	0
$\rho(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	3.6444	2.4220	1.2074	—
$(\rho/p)/(\text{dm}^3 \cdot \text{kPa}^{-1})$	0.03597	0.03586	0.03575	0.03564

由表 1-2 数据作 $(\rho/p) \sim p$ 图,得 $(\rho/p)_{p \rightarrow 0}$ 值为 0.03564,代入式(1-15):

$$\begin{aligned} M_{\text{HBr}} &= \left(\frac{\rho}{p} \right)_{p \rightarrow 0} RT \\ &= 0.03564 \times 8.314 \times 273.15 \\ &= 80.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

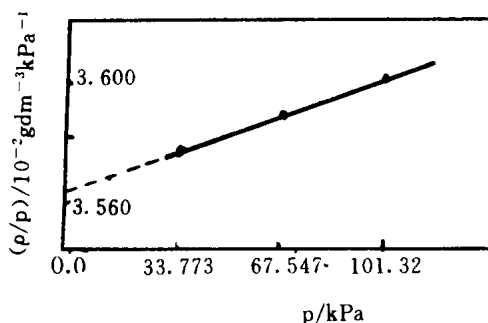


图 1-4 HBr 的 $\rho/p \sim p$ 图(273.15K)

§ 1-2 理想气体混合物

实际工作中常遇到气体混合物体系。混合气体的状态尚取决于各组分的组成,故此类体系的状态方程式具有如下形式:

$$f(p, V, T, n_1, n_2, \dots) = 0$$

式中 p, V, T 分别为混合气体的压力、体积和温度, $n_1, n_2 \dots$, 为各组分的物质的量。

若混合气体中每一组分都服从理想气体状态方程式,则称为“理想气体混合物”。

道尔顿(J. Dalton)是最早从实验中得出有关混合气体性质规律的科学家。

一、道尔顿分压定律

道尔顿从实验中得出如下结论:

“恒温恒容条件下,混合气体的总压力等于组成它的各组分的分压之和。”