

山东省教育厅“九五”立项教材

上

物理化学

张天秀 刘磊力 马万勇 主编

WU LI HUA XUE

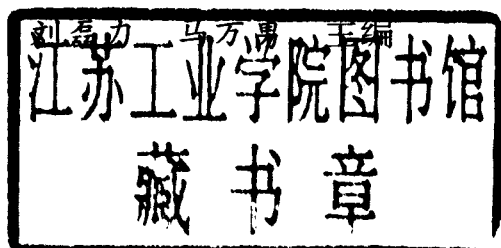
山东大学出版社

山东省教育厅“九五”立项教材

物 理 化 学

—— 上册 ——

张天秀



山东大学出版社

山东省高等教育面向 21 世纪
教学内容和课程体系改革计划项目

《工科化学系列课程教学内容和 课程体系改革的研究与实践》项目

项目组负责人 邢存章

项目组成人员(按姓氏笔画为序)

于跃芹 马万勇 王 锦 田 燕 邢存章 邢殿香
刘 耘 刘磊力 杜登学 张天秀 张庆思 周 磊
姜海辉 康从民 崔月芝 谭学杰

本书参编人员(按姓氏笔画为序)

马万勇 王 锦 刘磊力 张天秀 张庆思

内 容 简 介

本书是山东省教育厅“九五”立项教材。全书分上、下两册,除绪论外,共有10章。上册包括气体的 pVT 行为、热力学基本定律、多组分系统热力学、相平衡和化学平衡;下册包括化学反应动力学、统计热力学基础、电化学、表面现象和胶体化学。

全书对基本概念和基本理论作了较为详尽的阐述,书中编入较多的例题,各章末有基本要求、思考题、深度不同的习题和答案,书末有附录,以供参考和利用。

本书可作为工科院校化工类、轻工类各专业的物理化学教材,亦可供其他相关专业参考。

序 言

本书是山东省教育厅“九五”立项教材,是根据国家教委“面向 21 世纪工科(化工类)化学课程改革与实践”的方案,按照“厚基础、宽专业”的要求编写而成的。

本书的参编人员均具有多年物理化学的教学经历。在各自章节的编写过程中,融进了自己的教学经验和心得体会,力求做到“夯实基础,精心选材,编排新颖,观点前卫,语言简明”。

本书对基本概念和基本理论进行了重点阐述,同时也编进了较深较广的内容,以期同时满足化工类、轻化工类等专业的要求。各章末附有本章基本要求、思考题、深度不同的习题和答案;书末有附录,以供参考和利用。

本书将热力学第零定律、热力学第一定律、热力学第二定律、热力学第三定律合为一章,取名为“热力学基本定律”,将电解质溶液、电化学平衡、电化学动力学合并为“电化学”一章,将化学动力学基础、各类反应的动力学合并为“化学反应动力学”一章,目的是保持内容的完整性、系统性、连贯性和逻辑性。

本书中所有物理量的符号和单位均参照国家法定计量单位和国际单位制(SI),例题的解答遵照运算规则的有关规定。编者虽作了很大努力,但仍不免有不当之处,望读者随时指正。

本书分上、下两册出版。上册除绪论外,包括 1~5 章,内容有气体的 pVT 行为、热力学基本定律、多组分系统热力学、相平衡和化学平衡。下册包括 6~10 章,内容有化学反应动力学、统计热力学基础、电化学、表面现象和胶体化学。

值得指出的是,在本书的编写过程中,编者主要参考了由胡英院士主编的《物理化学》(第四版,高等教育出版社,1999年),朱文涛教授主编的《物理化学》(清华大学出版社,1995年),天津大学物理化学教研室编的《物理化学》(第三版,高等教育出版社,1992年),傅献彩教授等主编的《物理化学》(第四版,高等教育出版社,1990年)以及其他有关文献(见书末参考书目)。若本书有使用和参考价值之处,当首先归功于上述引用之书的编者。

本书经青岛化工学院陈宗洪教授、王光信教授详细审校,并提出了十分宝贵的建设性意见,编者在此深表谢意。

鉴于编者水平有限,书中难免存在这样或那样的缺点甚至错误,恳请读者批评并赐教。

编 者

2000年10月于济南

目 录

绪 论

0.1 物理化学的三大任务	(1)
0.2 物理化学的发展前景	(3)
0.3 物理化学的学习方法	(4)

第一章 气体的 pVT 行为

1.1 理想气体的 pVT 行为	(6)
1.1.1 理想气体的状态方程	(6)
1.1.2 通用气体常数	(8)
1.1.3 混合理想气体的关系式	(10)
1.2 真实气体的 pVT 行为	(13)
1.2.1 真实气体与理想气体 pVT 行为的差异	(13)
1.2.2 范德华方程	(15)
1.2.3 其他真实气体状态方程简介	(18)
1.3 真实气体的液化	(19)
1.3.1 真实气体的恒温线——气液间的转变	(19)
1.3.2 真实气体的临界状态及其性质	(20)
1.3.3 临界参数与范德华常数的关系	(22)
1.4 对比状态原理和压缩因子图	(23)
1.4.1 对比状态原理	(23)
1.4.2 压缩因子图	(25)

本章基本要求	(28)
--------------	------

思考题	(28)
-----------	------

习 题	(29)
-----------	------

第二章 热力学基本定律

(一) 热力学第零定律	(34)
2.1 热力学第零定律	(34)
2.1.1 系统和环境、状态和状态函数	(34)
2.1.2 热力学第零定律	(36)
2.1.3 热力学第零定律的应用——温标的建立	(36)
(二) 热力学第一定律	(38)
2.2 系统的性质与过程	(38)
2.2.1 系统的性质	(38)
2.2.2 过程	(39)
2.3 热和功	(40)
2.3.1 热	(40)
2.3.2 功	(41)
2.3.3 几种过程中体积功的计算	(42)
2.3.4 可逆过程及其特征	(45)
2.4 热力学第一定律	(47)
2.4.1 焦耳实验	(47)
2.4.2 内能	(48)
2.4.3 热力学第一定律	(49)
2.4.4 理想气体的内能	(49)
2.5 恒容热、恒压热与焓	(50)
2.5.1 恒容热	(50)
2.5.2 恒压热与焓	(51)
2.5.3 $Q_V = \Delta U$ 及 $Q_P = \Delta H$ 两式的意义	(52)
2.6 显热的计算	(53)
2.6.1 定容摩尔热容	(53)
2.6.2 定压摩尔热容	(54)
2.6.3 物质的 $C_{P,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系	(55)
2.6.4 热容与温度的关系	(56)
2.6.5 平均摩尔热容	(58)

2.7	相变潜热的计算	(59)
2.7.1	相、相变及相变潜热	(59)
2.7.2	相变热随温度的变化	(60)
2.8	化学反应热的计算	(63)
2.8.1	反应进度	(63)
2.8.2	反应的标准摩尔焓[变]	(64)
2.8.3	标准摩尔生成焓及其应用	(65)
2.8.4	标准摩尔燃烧焓及其应用	(68)
2.8.5	反应的标准摩尔焓与温度的关系 ——基希霍夫公式	(69)
2.8.6	化学反应的恒压热效应与恒容热效应的计算	(72)
2.9	绝热过程	(73)
2.9.1	绝热可逆过程方程	(74)
2.9.2	绝热过程体积功的计算	(75)
2.9.3	绝热反应	(78)
2.10	节流过程	(80)
2.10.1	节流实验	(80)
2.10.2	节流效应及其热力学特征	(81)
2.10.3	焦耳—汤姆生转变曲线	(82)
2.10.4	节流效应的应用	(85)
(三)	热力学第二定律	(86)
2.11	热力学第二定律	(87)
2.11.1	宏观过程的不可逆性	(87)
2.11.2	热力学第二定律的经典表述	(88)
2.12	卡诺定理	(90)
2.12.1	卡诺循环	(90)
2.12.2	卡诺效率	(91)
2.12.3	卡诺定理	(92)
2.13	状态函数熵	(94)
2.13.1	熵的导出	(94)

2.13.2	克劳修斯不等式	(96)
2.13.3	熵判据	(97)
2.14	熵变的计算	(98)
2.14.1	系统熵变的计算	(99)
2.14.2	环境熵变的计算	(105)
2.14.3	总熵变——隔离系统熵变的计算	(106)
2.15	亥姆霍兹函数和吉布斯函数	(106)
2.15.1	亥姆霍兹函数及其判据	(107)
2.15.2	ΔA 的计算	(108)
2.15.3	吉布斯函数及其判据	(109)
2.15.4	ΔG 的计算	(111)
2.16	热力学函数间的基本关系式	(116)
2.16.1	热力学函数间的相互关系	(116)
2.16.2	热力学基本方程	(116)
2.16.3	麦克斯韦关系式	(117)
2.16.4	对应系数关系式	(117)
2.16.5	其他重要关系式	(119)
(四)	热力学第三定律	(120)
2.17	热力学第三定律	(120)
2.17.1	热力学第三定律的原始形式 ——能斯特热定理	(120)
2.17.2	热力学第三定律的普朗克假说	(121)
2.17.3	修正的普朗克热力学第三定律说法	(122)
2.17.4	热力学第三定律的其他表述法	(122)
2.17.5	规定熵与标准熵	(123)
2.17.6	化学反应熵变的计算 ——反应的标准摩尔熵[变]	(125)
	本章基本要求	(130)
	思考题	(130)

• 5 •

3.6.1	蒸气压降低	(187)
3.6.2	凝固点下降	(187)
3.6.3	沸点升高	(191)
3.6.4	渗透压	(192)
3.7	逸度和逸度系数	(196)
3.7.1	逸度及逸度系数的定义	(196)
3.7.2	逸度系数的计算	(198)
3.8	活度和活度系数	(201)
3.8.1	真实液态混合物中组分的活度及活度系数	(202)
3.8.2	真实溶液中各组分的活度及活度系数	(203)
3.8.3	活度系数的测定	(205)
3.9	混合物的混合性质与超额函数	(208)
3.9.1	理想液态混合物的混合性质	(208)
3.9.2	真实液态混合物的混合性质	(211)
3.9.3	超额函数	(212)
3.10	混合过程的热效应	(213)
3.10.1	溶解热(溶解焓)	(213)
3.10.2	稀释热(稀释焓)	(215)
3.10.3	混合热的求算	(217)
	本章基本要求	(218)
	思考题	(218)
	习 题	(219)

第四章 相平衡

4.1	相 律	(228)
4.1.1	相 数	(228)
4.1.2	组分数	(228)
4.1.3	自由度	(230)
4.1.4	相 律	(231)
4.2	单组分系统的相平衡	(234)

4.2.1	单组分系统的压力—温度图	(235)
4.2.2	克拉佩龙方程	(238)
4.2.3	克劳修斯—克拉佩龙方程	(239)
4.2.4	外压对液体蒸气压的影响	(242)
4.3	二组分液态完全互溶系统的气—液平衡相图	(244)
4.3.1	二组分理想液态混合物的蒸气压—组成图	(244)
4.3.2	二组分理想液态混合物的温度—组成图	(248)
4.3.3	二组分真实液态混合物的蒸气压—组成图	(249)
4.3.4	二组分真实液态混合物的温度—组成图	(254)
4.3.5	杠杆规则	(257)
4.3.6	精馏原理	(259)
4.4	二组分液态部分互溶系统的气—液平衡相图	(261)
4.4.1	共轭溶液	(261)
4.4.2	温度—组成图	(264)
4.5	二组分液态完全不互溶系统的气—液平衡相图	(267)
4.5.1	液态完全不互溶系统的温度—组成图	(267)
4.5.2	水蒸气蒸馏原理	(268)
4.6	二组分固态完全不互溶系统的液—固平衡相图	(270)
4.6.1	具有简单低共熔点系统的温度—组成图	(270)
4.6.2	形成稳定化合物系统的温度—组成图	(276)
4.6.3	形成不稳定化合物系统的温度—组成图	(278)
4.7	二组分固态部分互溶系统及完全互溶系统的液—固平衡相图	(280)
4.7.1	二组分固态完全互溶系统的液—固平衡相图	(281)
4.7.2	二组分固态部分互溶系统的液—固平衡相图	(283)
4.8	二组分系统相图总结	(287)

4.8.1	二组分系统相图的结构特点	(287)
4.8.2	相图的演变和组合	(288)
4.9	三组分系统相图	(291)
4.9.1	三组分系统相图的等边三角形表示法	(292)
4.9.2	三组分部分互溶系统的液-液平衡相图	(293)
4.9.3	三组分二盐-水系统的液-固平衡相图	(294)
	本章基本要求	(295)
	思考题	(296)
	习 题	(297)

第五章 化学平衡

5.1	化学反应的平衡条件	(309)
5.1.1	化学反应的摩尔吉布斯函数变	(309)
5.1.2	化学反应的平衡条件	(310)
5.2	等温方程及标准平衡常数	(310)
5.2.1	理想气体反应的等温方程	(310)
5.2.2	理想气体反应的标准平衡常数	(311)
5.2.3	标准平衡常数与计量方程的关系	(313)
5.2.4	理想气体反应的 $K_p, K^\ominus, K_y$ 和 K_n	(313)
5.2.5	多相反应的化学平衡	(315)
5.3	平衡常数的测定及其计算	(317)
5.3.1	平衡常数的测定	(317)
5.3.2	平衡常数的计算	(318)
5.3.3	平衡常数的应用	(321)
5.4	温度对标准平衡常数的影响——等压方程	(326)
5.4.1	吉布斯-亥姆霍兹方程	(326)
5.4.2	范特霍夫等压方程	(327)
5.4.3	等压方程的应用	(328)
5.5	其他因素对化学平衡的影响	(334)
5.5.1	压力对平衡转化率的影响	(335)

5.5.2 惰性组分对平衡转化率的影响	(336)
5.5.3 原料气组成对平衡转化率的影响	(338)
5.6 真实系统中的化学平衡	(339)
5.6.1 真实气体反应的化学平衡	(339)
5.6.2 混合物中反应的化学平衡	(342)
5.6.3 溶液中反应的化学平衡	(343)
5.6.4 高压混合物中反应的化学平衡	(344)
5.6.5 高压溶液中反应的化学平衡	(345)
5.7 同时平衡	(346)
5.7.1 同时平衡	(346)
5.7.2 同时平衡应用举例——耦合反应	(348)
本章基本要求	(349)
思考题	(350)
习 题	(351)
附 录	(361)
参考文献	(391)

绪 论

0.1 物理化学的三大任务

物理化学又称为理论化学,这是因为物理化学要用物理的理论和实验方法来研究化学的一般理论问题。物理化学是从物质的物理现象和化学现象的联系入手来探求化学变化基本规律的一门科学,是化学学科的一个重要分支。

物理化学的理论基础是热力学、统计热力学和量子力学。热力学是以众多质点构成的宏观系统为研究对象,进行宏观描述,从而发现各种宏观性质(如温度、压力、体积、热容等)之间的联系;量子力学是以微观粒子(分子、原子、电子等)为研究对象,以能量量子化和波粒二重性为基础来研究各种光谱和分子结构;统计热力学则是研究微观运动对于宏观性质的决定作用,成为热力学和量子力学之间的桥梁。

物理化学所担负的主要任务就是把化学领域中各种现象联系起来,对其中的一般规律性予以更深刻、更本质的探讨。具体地讲就是探讨和解决以下三个方面的问题。

1. 化学反应的方向、限度及能量转换问题

化学反应的方向、限度及能量转换问题是属于化学热力学的研究范畴。众所周知,对于一个化学反应,人们最关心的莫过于该化学反应在指定条件下能否朝着预定的方向进行;如果能够进行,它将达到什么限度;在反应过程中,外界条件(如温度、压力、浓度

等)又将发生怎样的影响;能量又将发生怎样的变化,能否降低能耗等诸多问题。比如合成氨的工业生产,要在什么条件下向着合成氨的方向进行,在指定条件下若能朝着生成氨的方向进行,其最终平衡产率为多少,这就是化学反应的方向和限度问题。再深入一步,能否变目前高温高压下合成氨为常温常压下合成氨,从而达到节省投资、降低能耗之目的,是化学热力学领域中一个需要解决的课题。

2. 化学反应的速率和机理问题

化学反应的速率和机理问题属于化学动力学的研究范畴。对于一个指定的化学反应,人们不仅关心反应的可能性问题,即反应的方向和限度问题;而且更要关注反应的现实性问题,即反应的速率和机理问题。一个化学反应的快慢,完成由反应物到产物的转变的具体步骤,外界条件(如温度、压力、浓度、催化剂等)对反应速率的影响;有效地控制主要反应、抑制副反应的发生,以实现最大的转化率和平衡产率等等问题的解决才最具现实意义。例如热力学计算表明,在常温常压下合成氨是完全可能的,但若找不到合适的催化剂和合适的反应途径,其反应速率之慢则无任何实际意义。

3. 物质性质与微观结构之间的关系

物质性质与微观结构之间的关系属于物质结构研究的范畴。物质的宏观性质决定于物质的微观结构,因此深入了解物质内部的微观结构,既可以理解化学反应的内因,又能预见在适当外因的作用下,物质内部结构将发生怎样的变化。即可以在更高层次上探讨和寻求化学反应的规律和本质。

上述三方面的内容不是彼此孤立无关的,而是相互联系、相互制约、相互渗透的。

鉴于目前物理化学的教学大纲和教学计划,物质结构已作为