

物理化学

肖衍繁 李文斌 编著

WULI HUAXUE



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

物 理 化 学

(第 2 版)

肖衍繁 李文斌 编著



天津大学出版社

内 容 提 要

本书在《物理化学》初版基础上作了少量修改(见第二版序),可作为化工类专业(化工、材料、轻工、纺织、制药及环境等)的少学时大本教材,稍作删减也适于成人教育和大专教学用。本书内容有:气体、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、多组分系统热力学与相平衡、电化学、表面现象、化学动力学基础、胶体化学。各章编有本章基本要求、概念题和习题。

本书内容精练、简明易懂、逻辑性强,便于学生自学。严格执行国家标准关于物理量的表示方法及运算规定。

本书配有参考书《物理化学习题解析》(天津大学出版社出版)。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/肖衍繁编著.—2版.—天津:天津大学出版社,2004.1(2004.6重印)
ISBN 7-5618-1855-6

I.物… II.肖… III.物理化学—高等学校—教材 IV.064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 119584 号

出版发行	天津大学出版社
出 版 人	杨风和
地 址	天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
网 址	www.tjup.com
电 话	营销部:022-27403647 邮购部:022-27402742
印 刷	昌黎太阳红彩色印刷有限责任公司
经 销	全国各地新华书店
开 本	148mm×210mm
印 张	15.5
字 数	491 千
版 次	2004 年 1 月第 1 版
印 次	2004 年 6 月第 2 次
印 数	6 001 - 12 000
定 价	23.00 元

第 1 版前言

国内目前出版的《物理化学》教材为数不少,但其中绝大部分是面向多学时教学的,这对教学时数不超过 80 学时的专业而言,就显得篇幅过大了。特别是随着我国社会主义经济建设的需要,不同层次的高等教育(如成人教育、大学专科教育)有了长足的发展,而适于这方面教学需要的教材比较欠缺。于是,我们萌发了编写一本既能满足不讲授统计热力学基础的化工类大本教学用书,同时只需稍作删减就能适于成人教育与大专教学用的教材。

本书是按照国家教委制定的《工科基础课程教学基本要求》(物理化学部分,1995 年修订版)与我国量与单位国家标准 GB3102.8—93 编写的。编写过程中,主要参考了天津大学物理化学教研室编的《物理化学》第一、二、三版,同时还参阅了部分国内、外各种类型《物理化学》教材,以求博取众家之长。

由于本书编写的目的既要满足化工、轻工、食品、环境等类型本科各专业的不同需要,又要适合成人教育、大专等不同层次教学要求,所以,在取材上除统计热力学部分未编入外,各专业共同需要的基本内容均作为重点而列入。考虑到不同专业和学生投考研究生的需要,所以编入的内容稍多于 80 学时教学的量。本书对各章都提出了教学基本要求,以帮助学生明了必须掌握的内容。此外,书中列举了众多的、不同类型的例题,收集了部分概念性强的思考题和相当数量的习题(A 类题为最基本题,B 类题为有一定难度的题),目的是通过例题的阅读、思考题与习题的练习以帮助学生理解基本概念,明

了公式的使用条件以及提高解题技巧。

本书由天津大学化学系物理化学教研室肖衍繁、李文斌合编。其中第一、二、三、四章由肖衍繁执笔,第五、六、七、八、九章由李文斌执笔。

因时间仓促,编者水平有限,本书存在缺点错误在所难免,敬请读者批评指正。

编者

1997年1月

第 2 版序

本书自 1997 年出版以来,经过数届广泛试用,得到了许多兄弟院校热情的支持,提出了许多宝贵和有益的意见,为本书的修订奠定了良好的基础。借此修订机会,表示由衷的感谢。

这次修订仍以化工类专业(化工、材料、轻工、纺织、制药及环境等)不讲授量子力学及统计热力学的学生为对象。考虑到近年来教学改革的情况,在修订中力求做到内容精练、简明易懂、逻辑性强,便于学生自学。同时,针对物理化学课程的特点和便于教师教学的需要,原书所有各章内容均有不同程度的改动,其中重点修订的有以下几点。

1.重写了“热力学第二定律”一章,提出自发过程及其特征,明确热力学第二定律是判断过程自发性的最根本依据,从熵增原理导出亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据。删去了用隔离系统作功能力作为自发性判据以及由之导出亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据等内容。所以作出此变动,完全是从便于教学的角度考虑。

2.将原书的思考题改写为概念题,并分为填空题及选择填空题两种题型,覆盖基本概念较多,有一定深度,题量也大幅增加。另外,对每章所附的习题进行少量的更改并不同程度增加了题量,有助于学生对每章的重点能反复进行练习,以利于加深对基本概念的理解,提高学生分析问题和解决问题的能力。

3.进一步贯彻国家标准 GB3100—3102—93《量和单位》。

特别是将逸度系数改为逸度因子,活度系数改为活度因子以及反应速率常数改为反应速率系数。这一改动是根据 GB3101—93 中附录 A 的规定:

在一定条件下,如果量 A 正比于量 B ,即

$$A = kB$$

(1)如果量 A 与量 B 有不同量纲,则 k 的称呼用“系数”这一术语。物理化学中常见的有亨利系数、凝固点下降系数、沸点升高系数、反应速率系数等等。

(2)如果量 A 与量 B 有相同量纲,则 k 的称呼用“因子”这一术语。物理化学中常见的如压缩因子、活度因子、渗透因子等等。

本书的修订仍由肖衍繁和李文斌负责,其中第一、二、三、四章由肖衍繁执笔,第五、六、七、八、九章由李文斌执笔。

由于编者水平所限,虽对本书初版进行了修订,但书中错误和不当之处仍在所难免,诚请有关教师及广大读者批评指正。

编者

2003 年 5 月

目 录

第一章 气体	(1)
§ 1-1 理想气体的状态方程	(1)
§ 1-2 道尔顿定律和阿马格定律	(4)
§ 1-3 真实气体状态方程	(9)
§ 1-4 临界状态和对应状态原理	(13)
本章基本要求	(19)
概念题	(19)
习题	(21)
第二章 热力学第一定律	(24)
§ 2-1 热力学基本概念与术语	(24)
§ 2-2 热力学第一定律	(34)
§ 2-3 恒容热、恒压热与焓	(35)
§ 2-4 热容	(38)
§ 2-5 相变焓	(43)
§ 2-6 标准摩尔反应焓	(48)
§ 2-7 化学反应标准摩尔反应焓的计算	(52)
§ 2-8 化学反应恒压热与恒容热的计算	(60)
§ 2-9 可逆过程与可逆体积功的计算	(66)
§ 2-10 真实气体的节流膨胀	(76)
本章基本要求	(78)
概念题	(78)
习题	(82)
第三章 热力学第二定律	(88)
§ 3-1 自发过程及热力学第二定律	(88)
§ 3-2 卡诺循环	(91)

§ 3-3 熵	(95)
§ 3-4 熵变的计算	(99)
§ 3-5 热力学第三定律与化学反应熵变的计算	(113)
§ 3-6 亥姆霍兹函数及吉布斯函数	(120)
§ 3-7 热力学基本方程及麦克斯韦关系式	(129)
§ 3-8 偏摩尔量及化学势	(132)
本章基本要求	(140)
概念题	(140)
习题	(145)
第四章 化学平衡	(151)
§ 4-1 化学反应的平衡条件	(151)
§ 4-2 理想气体反应的平衡常数	(153)
§ 4-3 平衡常数的测定及平衡组成的计算	(158)
§ 4-4 化学反应的等温方程	(165)
§ 4-5 利用热力学数据 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算标准平衡常数 $K^\ominus$	(168)
§ 4-6 温度对平衡常数的影响——化学反应等压方程	(173)
§ 4-7 其它因素对化学平衡的影响	(179)
§ 4-8 同时反应平衡组成的计算	(183)
§ 4-9 真实气体反应的化学平衡	(186)
本章基本要求	(194)
概念题	(194)
习题	(199)
第五章 多组分系统热力学与相平衡	(206)
(一)多组分系统热力学	(206)
§ 5-1 组成表示法	(206)
§ 5-2 拉乌尔定律和亨利定律	(208)
§ 5-3 理想液态混合物	(212)
§ 5-4 理想稀溶液中溶剂与溶质的化学势	(215)
§ 5-5 稀溶液的依数性	(218)
§ 5-6 活度与活度因子	(224)

§ 5-7 分配定律	(227)
(二)相平衡	(229)
§ 5-8 相律	(229)
§ 5-9 单组分系统相平衡	(232)
§ 5-10 二组分理想液态混合物的气-液平衡相图	(237)
§ 5-11 二组分真实液态混合物的气-液平衡系统	(242)
§ 5-12 二组分液态部分互溶系统的气-液平衡相图	(245)
§ 5-13 液相完全不互溶系统的气-液平衡相图	(247)
§ 5-14 二组分固态不互溶凝聚系统的相图	(249)
本章基本要求	(258)
概念题	(258)
习题	(262)
第六章 电化学	(273)
(一)电解质溶液	(273)
§ 6-1 电解池、原电池和法拉第定律	(273)
§ 6-2 离子的迁移数	(276)
§ 6-3 电导率和摩尔电导率	(278)
§ 6-4 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率	(282)
§ 6-5 电导测定的应用	(284)
§ 6-6 电解质离子的平均活度与平均活度系数	(285)
(二)原电池	(289)
§ 6-7 可逆电池与韦斯顿标准电池	(289)
§ 6-8 原电池热力学	(292)
§ 6-9 原电池的基本方程——能斯特方程	(294)
§ 6-10 电极电势和电池的电动势	(295)
§ 6-11 电极的种类	(302)
§ 6-12 原电池设计	(306)
(三)极化作用	(310)
§ 6-13 分解电压	(310)
§ 6-14 极化作用	(312)

§ 6-15 电解时的电极反应	(315)
本章基本要求	(316)
概念题	(317)
习题	(320)
第七章 表面现象	(326)
§ 7-1 表面张力	(327)
§ 7-2 润湿现象	(332)
§ 7-3 弯曲液面的附加压力与毛细现象	(334)
§ 7-4 亚稳状态与新相生成	(336)
§ 7-5 固体表面的吸附作用	(342)
§ 7-6 等温吸附	(343)
§ 7-7 溶液表面的吸附	(350)
§ 7-8 表面活性物质	(352)
本章基本要求	(356)
概念题	(357)
习题	(360)
第八章 化学动力学基础	(364)
§ 8-1 反应速率的定义及测定	(364)
§ 8-2 化学反应的速率方程	(367)
§ 8-3 速率方程的积分式	(370)
§ 8-4 速率方程的确定	(378)
§ 8-5 温度对反应速率的影响	(382)
§ 8-6 活化能	(386)
§ 8-7 典型的复合反应	(389)
§ 8-8 复杂反应速率的近似处理法	(394)
§ 8-9 链反应	(397)
§ 8-10 反应速率理论简介	(403)
§ 8-11 溶液中的反应和多相反应	(409)
§ 8-12 光化学的基本概念与定律	(412)
§ 8-13 催化作用	(415)

本章基本要求	(422)
概念题	(422)
习题	(425)
第九章 胶体化学	(433)
§ 9-1 分散系统的分类及其主要特征	(433)
§ 9-2 胶体系统的制备	(436)
§ 9-3 胶体系统的光学性质	(438)
§ 9-4 溶胶的动力学性质	(440)
§ 9-5 溶胶的电学性质	(444)
§ 9-6 憎液溶胶的胶团结构	(449)
§ 9-7 憎液溶胶的经典稳定理论——DLVO 理论	(451)
§ 9-8 憎液溶胶的聚沉	(455)
§ 9-9 乳状液	(458)
本章基本要求	(462)
概念题	(462)
习题	(464)
参考书目	(467)
附录	(468)
附录一 国际单位制	(468)
附录二 元素的相对原子质量表(1985)	(472)
附录三 基本常数	(474)
附录四 换算系数	(474)
附录五 某些物质的临界参数	(475)
附录六 某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	(477)
附录七 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、 标准熵及热容(25℃)	(479)
附录八 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(25℃)	(484)

第一章 气 体

工业生产所处理的物质常常为气体,因此有关气体的性质及其变化规律的研究具有重要的实际意义。气体有各种各样的性质:对一定量的纯物质而言,压力、温度和体积是三个最基本的性质;而混合物的基本性质中则还应包括组成。以上基本性质常作为控制生产过程的主要指标或研究其它性质的基础。本章着重介绍气体在一定状态下的压力、温度与体积间相互联系的宏观规律——气体状态方程。

§ 1-1 理想气体的状态方程

1. 理想气体状态方程

气体的物质的量 n 与压力 p 、体积 V 与温度 T 之间是有联系的。从 17 世纪中期开始,先后经波义尔(R Boyle, 1662)、盖·吕萨克(J Gay-Lussac, 1808)及阿伏加德罗(A Avogadro)等著名科学家长达一个多世纪的研究,测定了某些气体的物质的量 n 与它们的 p 、 V 、 T 性质间的相互关系。得出了对各种气体都普遍适用的三个经验定律。最后在此三个定律的基础上归纳出一个各种低压气体都遵从的状态方程,即

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

上式称为理想气体状态方程。式中 p 、 V 、 T 、 n 四个量分别代表压力、体积、温度与气体的物质的量,按国家法定单位,它们的单位依次为 Pa (帕斯卡)、 m^3 (米³)、K (开尔文)和 mol (摩尔)。式中还有一个常数 R , 是理想气体状态方程中的一个普遍适用的比例常数,称为摩尔气体常数,其值通常采用 8.314。 p 、 V 、 T 、 n 采用国家法定单位时, R 的单位应为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (焦·摩⁻¹·开⁻¹)。

若将(1-1-1)中 n 移至左边,除以体积,则 V/n 用 V_m 表示, V_m 即物质的量为 1 mol 之气体所占有的体积。故当气体的物质的量为 1 mol

时,理想气体状态方程可改写为

$$pV_m = RT \quad (1-1-2)$$

此外,因气体的物质的量 n 可写作气体质量 m 与该气体的摩尔质量 M 之比,即 $n = m/M$,故理想气体状态方程的另一形式为

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-1-3)$$

理想气体的状态方程的实际用途很多,当气体的压力不太高、温度不太低时,式(1-1-1)中的 p 、 V 、 T 、 n 四个可变物理量中,如果已知其中任意三个量的数值,就可从方程式求出余下的变量的值。下面举出几个实例来说明 $pV = nRT$ 的具体应用。

例 1.1.1 某空气压缩机每分钟吸入压力为 101 325 Pa、温度为 30℃ 的空气 41.2 m³。经压缩后所排出的空气压力为 192 517 Pa、温度 90℃,求每分钟排出的空气体积。

解:压缩机稳定操作时,每分钟吸入的air的量的量与每分钟排出的air的量的量是相等的,但 p 、 V 、 T 均已改变,即

$$\text{吸入量 } n_1 = \text{排出量 } n_2$$

据

$$pV = nRT$$

得

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

所以

$$V_2 = p_1 V_1 T_2 / p_2 T_1$$

代入有关数值

$$V_2 = \frac{101\,325\text{ Pa} \times 41.2\text{ m}^3 \times 363\text{ K}}{192\,517\text{ Pa} \times 303\text{ K}} = 26.0\text{ m}^3$$

例 1.1.2 由气柜经管道输送压力为 141 855 Pa、温度为 40℃ 的乙烯,求管道内乙烯的密度 ρ 。

解:密度表示单位体积中物质的质量。即

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

根据理想气体状态方程 $pV = \frac{m}{M}RT$,则

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

所以

$$\rho = \frac{Mp}{RT}$$

$$\rho = \left(\frac{28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 141\,855 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}} \right) = 1.526 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

例 1.1.3 装氧气的钢瓶体积为 20 dm^3 , 温度在 15°C 时压力为 $10\,132\,500 \text{ Pa}$, 经使用后, 压力降低到 $2\,533\,125 \text{ Pa}$, 问已用去氧的质量为多少?

解: 解题的要点是, 无论在使用前或使用后, 钢瓶内氧气体积始终为钢瓶的体积, 是不变的。

$$\text{使用前氧气的质量: } p_1 V = \frac{m_1}{M} RT \quad m_1 = \frac{p_1 VM}{RT}$$

$$\text{使用后钢瓶内氧气的质量: } p_2 V = \frac{m_2}{M} RT \quad m_2 = \frac{p_2 VM}{RT}$$

$$\text{用去氧气的质量: } \Delta m = m_1 - m_2$$

$$= \frac{VM}{RT} (p_1 - p_2)$$

$$= \frac{0.02 \text{ m}^3 \times 32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288 \text{ K}} \times (10\,132\,500 \text{ Pa} - 2\,533\,125 \text{ Pa})$$

$$= 2.031 \text{ kg}$$

2. $pV = nRT$ 方程为什么称为理想气体状态方程

用 $pV = nRT$ 方程来处理温度较高而压力较低的气体的 p 、 V 、 T 、 n 关系时, 能获得相当满意的结果, 所以它是低压气体普遍遵循的规律。由 $pV = nRT$ 方程可知, 无论何种气体, 只要其 n 、 V 、 T 相同, 所产生的压力就相同, 就是说, 服从 $pV = nRT$ 状态方程的气体与气体的化学性质无关。实际上这是一种理想化行为, 于是人们就以此式来定义一种理想模型: 凡是在任何温度、压力下均遵循 $pV = nRT$ 状态方程的气体称为理想气体。 $pV = nRT$ 状态方程就称为理想气体状态方程。

什么样的气体才能视为理想气体? 下面通过一组实验数据来说明。

表 1-1-1 40°C 下, 1 mol CO_2 的 pV 测定值

p/Pa	101 325	$25 \times 101\,325$	$50 \times 101\,325$	$80 \times 101\,325$
$pV_m/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	2 642	2 281	1 926	963

上述数据是实验维持 40°C 时, 测定不同压力下的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 pV 值。若将 $\text{CO}_2(\text{g})$ 视为理想气体, 则在 n 、 T 一定条件下根据理想气体状态

方程计算,其 pV 值是恒定不变的,而且此值应为 $2\ 603.5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。将此计算结果与上表比较,不难发现:在 $101\ 325\ \text{Pa}$ 压力下的实验值与用理想气体方程式所计算的值基本一致;可是随着压力的增大,实验值与计算值偏差则越来越大。原因何在?从 $pV = nRT$ 方程可知:在 n 、 T 一定下,当 $p \rightarrow \infty$ 时,则 $V \rightarrow 0$,所以方程中的 V 代表的是气体分子自由运动的空间。在低压高温下,一定量的气体所占有的体积相对是很大的,这样,气体分子运动的空间与分子本身所具有的体积相比,分子本身的体积则微不足道。而且因为分子运动空间大,也就是分子间距离大,于是分子间的相互作用力就很弱,因而,在低压高温下,分子间相互作用力与分子本身所具有的体积都可忽略。正是这样的原因,不同气体在低压高温下表现出具有共同的行为,即遵循理想气体状态方程。就是说,在任何温度、压力下都能适用理想气体状态方程的气体,必定满足以下两个条件:①分子本身必定不具有体积;②分子间无相互作用力。这一理想气体的微观模型实际上是不存在的,但是,理想气体状态方程用于低压高温气体之 pVT 计算时取得相当吻合的结果,并能满足一般的工程计算需要,故而有其重要实际意义。

§ 1-2 道尔顿定律和阿马格定律

1. 分压力的定义与道尔顿定律

在生产与科研中常遇到的气体系统往往不是单一物质的气体,而是由多种气体组成的混合物,如空气就是由 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 及惰性气体等组成的。

若在一体积为 V 的容器中,于温度为 T 下,放进物质的量为 $n(\text{O}_2)$ 的 $\text{O}_2(\text{g})$,而后又向容器中放入物质的量为 $n(\text{N}_2)$ 的 $\text{N}_2(\text{g})$,那么,容器的总压力(即 O_2 与 N_2 对系统压力所作贡献之和)是多少?容器中氧气和氮气的各自压力又是多少?能否用 $pV = nRT$ 状态方程来计算?

1) 分压力的定义

为了热力学计算的方便,人们提出了一个既适用于理想气体混合物,又适用于真实气体混合物的分压力定义:在总压力为 p 的气体混

合物中,其中任一组分 B 的分压力 p_B 等于其在混合气体中的摩尔分数 y_B 与总压力 p 的乘积。即

$$p_B = y_B p \quad (1-2-1)$$

因

$$y_B = \frac{n_B}{n_A + n_C + \cdots + n_B} = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$$

而且

$$\sum_B y_B = 1$$

所以

$$p = \sum_B p_B \quad (1-2-2)$$

即任意的混合气体中,各组分分压力之和等于系统的总压力。

2) 道尔顿定律

最早研究低压气体混合物规律的是道尔顿,他总结出一条仅适用于低压混合气体的经验规律。

在温度 T 下,于体积为 V 的真空容器中放进物质的量为 n_1 的理想气体 1,据理想气体状态方程,知该气体所产生的压力 $p_1 = \frac{n_1 RT}{V}$;若在此容器放进的是物质的量为 n_2 的理想气体 2 时,则气体 2 产生的压力 $p_2 = \frac{n_2 RT}{V}$ 。当保持 T 不变时,将物质的量为 n_1 的纯理想气体 1 与物质的量为 n_2 的纯理想气体 2 同时放进上述容器中,此时容器的总压力为 p ,那么 p 是否等于 p_1 与 p_2 之和? 根据 $pV = nRT$ 方程可以看出,如果 V 、 T 一定,则只要放进物质的量相同的理想气体,此时容器的压力是相同的,与气体是纯理想气体还是理想气体混合物无关,即

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{(n_1 + n_2)RT}{V} = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V}$$

而

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V} \quad p_2 = \frac{n_2 RT}{V}$$

p_1 、 p_2 是每一种气体单独存在并与混合气体具有相同体积和相同温度时所产生的压力。由此可得

$$p = p_1 + p_2$$

若气体混合物是由 B 种纯理想气体组成,则