

高等学校试用教材

物理化学

下册

天津大学物理化学教研室编

人民教育出版社

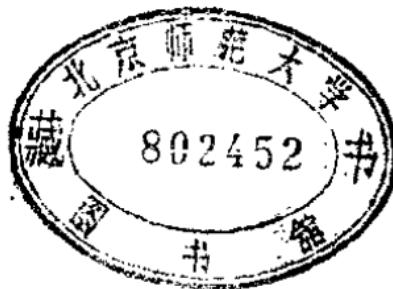
高等学校试用教材

物理化学

下册

天津大学物理化学教研室编

JY1113317



人民教育出版社

高等学校试用教材

物理化学

下册

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

安徽新华印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 17.625 字数 426,000

1979年5月第1版 1981年5月第3次印刷

印数 42,001—64,500

书号 13012·0360 定价 1.25 元

目 录

第七章 溶液的热力学	1
§ 7-1 稀溶液的依数性.....	3
§ 7-2 理想溶液的混合性质.....	14
§ 7-3 溶液的活度和活度系数.....	22
*§ 7-4 吉布斯-杜亥姆方程式.....	34
*§ 7-5 热力学过剩函数及其与活度系数的关系.....	44
*§ 7-6 正规溶液和无热溶液.....	48
*§ 7-7 由气液平衡数据计算实际溶液的活度系数.....	55
*§ 7-8 活度系数与溶液组成的关系.....	59
*§ 7-9 局部组成概念及其有关关联式.....	72
习 题.....	82
第八章 电化学	88
(一) 电解质溶液.....	89
§ 8-1 电解质溶液的导电机理.....	89
§ 8-2 电导、比电导和当量电导.....	94
§ 8-3 溶液电导的测定.....	98
§ 8-4 影响溶液电导的因素.....	100
§ 8-5 离子独立运动定律.....	105
§ 8-6 离子的迁移数.....	107
§ 8-7 电导测定的应用.....	114
§ 8-8 电解质溶液的活度系数.....	117
§ 8-9 电解质溶液理论.....	120
(二) 原电池.....	134
§ 8-10 电池的电动势.....	134
§ 8-11 可逆电池与不可逆电池.....	143
§ 8-12 原电池热力学.....	144
§ 8-13 电极电位和标准电极电位.....	150

§ 8-14 常见的几种电极	159
§ 8-15 滴差电池与液体接界电位	168
§ 8-16 电动势的测定及其应用	174
*§ 8-17 化学电源举例	186
(三) 电极过程	190
§ 8-18 极化现象	190
§ 8-19 过电位	194
*§ 8-20 电解时的电极反应	198
*§ 8-21 电化合成	200
*§ 8-22 金属的电化学腐蚀和防腐	202
习 题	211
第九章 表面现象	220
§ 9-1 表面能和表面自由焓	222
§ 9-2 润湿现象	227
§ 9-3 毛细现象	230
§ 9-4 亚稳定状态和新相的生成	232
§ 9-5 固体表面上的吸附作用	241
§ 9-6 等温吸附	244
*§ 9-7 吸附剂及吸附的实际应用	254
§ 9-8 表面活性物质	257
习 题	270
第十章 化学动力学	273
§ 10-1 化学反应的速度	274
(一) 化学反应的速度方程	277
§ 10-2 化学反应的速度方程	278
§ 10-3 速度方程的积分形式	286
§ 10-4 动力学计算举例	298
§ 10-5 速度方程的确定	312
§ 10-6 温度对反应速度的影响	318
(二) 反应速度理论	323
§ 10-7 活化能	325

§ 10-8 气体反应的碰撞理论	330
§ 10-9 碰撞理论与单分子反应	341
§ 10-10 过渡状态理论	344
(三) 各类复杂反应	351
§ 10-11 典型复杂反应	359
§ 10-12 连锁反应	375
§ 10-13 溶液中的反应	387
§ 10-14 多相反应	394
习 题	400
第十一章 催化作用与光化学	412
(一) 催化作用	412
§ 11-1 催化作用的通性	412
§ 11-2 单相催化反应	418
§ 11-3 多相催化反应	426
*§ 11-4 多相催化理论	439
*§ 11-5 催化剂活性及其影响因素	444
(二) 光化学	447
§ 11-6 光化学基本概念和定律	447
§ 11-7 原子和分子对光的吸收	452
§ 11-8 光化反应动力学	454
*§ 11-9 光化反应	456
*§ 11-10 温度对光化反应的影响	461
§ 11-11 光化平衡	462
*§ 11-12 现代光化学与激光化学	464
习 题	470
第十二章 胶体化学	473
(一) 胶体物系的基本概念和一般性质	473
§ 12-1 胶体物系的基本概念	473
*§ 12-2 胶体物系的制备	478
§ 12-3 胶体物系的光学性质	483
§ 12-4 胶体物系的动力性质	490

§ 12-5 胶体物系的电学性质	496
*§ 12-6 混液溶胶胶团的结构	503
(二) 混液溶胶的稳定和聚沉	505
§ 12-7 混液溶胶的稳定	505
§ 12-8 混液溶胶的聚沉	508
(三) 乳状液、泡沫、悬浮体和气溶胶	511
*§ 12-9 乳状液	512
*§ 12-10 泡沫	520
*§ 12-11 悬浮体	522
*§ 12-12 气溶胶	526
(四) 高分子化合物溶液	535
§ 12-13 高分子溶液的渗透压和唐南平衡	537
§ 12-14 高分子溶液的粘度	541
*§ 12-15 盐析作用	544
*§ 12-16 胶凝作用、触变现象和脱水收缩	545
*§ 12-17 凝胶的溶胀	547
习题	548
附录九 等面积图解微分法	550
附录十 速度分布与能量分布	553

第七章 溶液的热力学

将热力学的一些基本关系应用于溶液，研究其性质及一些基本规律，因而形成了溶液热力学。溶液方面的理论及其应用近几十年来有惊人的发展。不仅各式各样的模型理论已经建立，并且理论涉及的范围愈来愈广，精确度也愈来愈高。

广义地说，由两种或多种组分所构成的固态、液态的均相物系都称为溶液。本章主要研究液态溶液。液态溶液中包括非电解质溶液和电解质溶液等。由于电解质溶液的内容与电化学的内容有更密切的关系，故将这部分内容编入第八章，本章只讨论非电解质溶液。

非电解质溶液又可分为理想溶液和非理想溶液。把溶液区分为理想和非理想是很有意义的，这不但是由于理想溶液的规律比较简单，更重要的是它可作为非理想溶液进行比较的参考状态。通过比较使实际溶液的处理得到简化，且有助于分析发生偏差的原因，从而发展溶液理论，找出规律，作出一些科学的预示，帮助解决生产和设计中需要解决的一些问题。

首先考虑理想溶液的热力学表示式的建立。

当温度为 T 时，溶液中某组分 i 的气相与液相成平衡，则在两相中该组分的化学位相等。以 μ_i^l 和 μ_i^g 分别表示组分 i 在液相和气相的化学位，则 $\mu_i^l = \mu_i^g$ 。

若气相为理想气体，则根据式(4-17)而得

$$\mu_i^g = \mu_i^* + RT \ln p_i$$

p_i 是溶液中组分 i 的蒸气分压，因为是理想溶液，所以溶液中每一个组分在整个溶液浓度范围内都服从拉乌尔定律，则

$$p_i = p_i^* x_i$$

故 $\mu_i^L = \mu_i^V = \mu_i^*(T) + RT \ln(p_i^* x_i)$

$$\mu_i^L = \mu_i^*(T) + RT \ln p_i^* + RT \ln x_i$$

令 $\mu_i^{oL} = \mu_i^*(T) + RT \ln p_i^*$

p_i^* 是纯组分 i 的蒸气压，在一定的温度和总压下为一定值，所以是 P, T 的函数，故 $\mu_i^{oL}(T, P)$ 也是温度和压力的函数。

$$\mu_i^L = \mu_i^{oL}(T, P) + RT \ln x_i$$

式中各项都是指的液相，为了以后书写方便，将上标 L 略去而写成

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \quad (7-1)$$

式中 $\mu_i^*(T, P)$ 是组分 i 的纯液体在指定 T, P 时的化学位。式(7-1)可以看作是拉乌尔定律的热力学表示法，也可以看作是理想溶液的定义。凡是溶液中任一组分都遵守式(7-1)者就称为理想溶液。

然后考虑稀溶液的热力学关系式的建立。

现以组分 1 代表溶剂，组分 2 代表溶质。组分 1 在稀溶液范围服从拉乌尔定律，故应遵守式(7-1)，则

$$\mu_1 = \mu_1^*(T, P) + RT \ln x_1 \quad (7-2)$$

组分 2 服从亨利定律： $p_2 = kx_2$

因为 $\mu_2^L = \mu_2^V = \mu_2^{oV}(T) + RT \ln p_2$
 $= \mu_2^{oV}(T) + RT \ln k + RT \ln x_2$

令 $\mu_2^{oL} = \mu_2^{oV}(T) + RT \ln k$

故 $\mu_2^L = \mu_2^{oL}(T, k) + RT \ln x_2$

略去上标 L 写成

$$\mu_2 = \mu_2^*(T, k) + RT \ln x_2 \quad (7-3)$$

式中 $\mu_2^*(T, k)$ 是组分 2 的标准化学位，因 k 是温度和压力的函数，故 μ_2 也是温度和压力的函数。凡溶质遵从式(7-3)的溶液称为稀

溶液。

有了以上一些基础知识，我们从稀溶液入手，利用热力学的方法依次研究稀溶液，理想溶液和实际溶液中的一些特殊规律。

§ 7-1 稀溶液的依数性

当溶质溶解在溶剂中形成溶液时，使溶剂的蒸气分压较纯溶剂的蒸气压低，这种现象称为蒸气压降低。往往由此引起溶液的沸点较纯溶剂的高；溶液的凝固点较纯溶剂的低；将稀溶液和纯溶剂以半透膜隔开会产生渗透压力。稀溶液中蒸气压降低，沸点升高（若溶质不挥发），凝固点下降及渗透压力四种性质互相关连，只须知其一即能用热力学方法将其余三种求出。这四种性质都是由所含溶质分子的数目决定，而与溶质的本性无关，故称为依数性质。现在从热力学的角度来讨论。可以说明应用热力学的方法处理，所得结果确能反映客观实践的内在规律。

1. 蒸气压降低

通常纯液体在一定的温度下具有一定的蒸气压。如果溶剂中加入任何少量的溶质，必然会降低溶液中溶剂分子的浓度。因而使溶剂的饱和蒸气压减少。

根据拉乌尔定律： $p_1 = p_1^* x_1$

因为 $x_2 + x_1 = 1$, x_2 增大必然使 x_1 减小， p_1 下降，拉乌尔定律可以改写为

$$p_1 = p_1^* (1 - x_2) \quad (7-4a)$$

或

$$\Delta p = p_1^* - p_1 = p_1^* x_2 \quad (7-4b)$$

该式表示溶剂蒸气压下降与溶质摩尔分数成正比，在表 7-1 中以甘露蜜醇水溶液为例，列举了根据式(7-4b)所算出的和由实验所求得的蒸气压下降值。可以看出两者是相符的。

稀溶液溶剂的蒸气压降低的规律（拉乌尔定律）引起一系列其

表 7-1 甘露蜜醇水溶液的蒸气压下降(20°C) $p_i^{\circ} = 0.023072 \text{ atm}$

质量摩尔浓度 m_2	溶质的摩尔分数 x_2	蒸气压下降 ΔP (atm)		百分误差
		$p_i^{\circ} - p_i$ (实验值)	$p_i^{\circ} - p_i$ (计算值)	
0.0984	0.001769	4.039×10^{-5}	4.082×10^{-5}	+1.0
0.2962	0.005307	1.213×10^{-4}	1.224×10^{-4}	+1.1
0.4938	0.008817	2.021×10^{-4}	2.034×10^{-4}	+1.1
0.6934	0.01234	2.845×10^{-4}	2.846×10^{-4}	+0.04
0.8913	0.01580	3.672×10^{-4}	3.645×10^{-4}	-0.7

它性质的规律，如溶液的沸点上升，凝固点降低，溶液的渗透压产生等，分别叙述如下。

2. 沸点升高(设溶质不挥发)

溶剂中溶解一些不挥发的溶质，则在一定温度时，由于蒸气压下降，使溶液的蒸气压小于纯溶剂的蒸气压。沸点是液体的蒸气压等于外压时的温度，在纯溶剂的沸点下，纯溶剂的蒸气压等于外压，而溶液的蒸气压显然要小于外压。要使后者的蒸气压等于外压，必须提高其温度。这种关系可用图 7-1 表示， $T - T_b = \Delta T_b$ 谓之沸点升高，升高多少与溶质浓度有关。图 7-1 中的两条曲线，分别代表纯溶剂和溶液的蒸气压与温度的关系。因为溶液的蒸气压在任何温度时均低于溶剂，所以溶液的饱和蒸气压曲线在纯溶剂的下面。如外压 $P=1$ 大气压，纯溶剂和溶液分别在 T_b 和 T 时沸腾。所以 $T > T_b$ 。

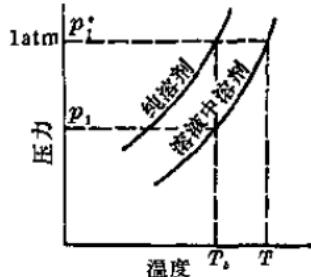


图 7-1 稀溶液的沸点上升

克劳修斯—克拉贝龙方程式是表示沸点与蒸气压力的关系式，而拉乌尔定律则表示蒸气压与浓度的关系，将两者结合在一起，则可以求出沸点升高与浓度的关系。

将克劳修斯—克拉贝龙方程式：

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

应用于溶液中溶剂的蒸气压曲线上，由图 7-1 可知，在温度为 T 时溶液中溶剂的蒸气压为 p_1° ，在 T_b 时其蒸气压为 p_1 。因为是稀溶液，故可以认为 $\Delta H = \Delta H_\infty$ 即为纯溶剂的摩尔蒸发热，故积分上式可得

$$\int_{p_1}^{p_1^\circ} d \ln P = \int_{T_b}^T \frac{\Delta H_\infty}{RT^2} dT$$
$$\ln \frac{p_1^\circ}{p_1} = \frac{\Delta H_\infty}{R} \left(\frac{T - T_b}{TT_b} \right) \quad (7-5)$$

根据式(7-4a)可写为

$$\frac{p_1^\circ}{p_1} = \frac{1}{(1-x_2)}$$

上式两边取对数而得

$$\ln \frac{p_1^\circ}{p_1} = -\ln(1-x_2) \quad (7-6)$$

将式(7-6)代入式(7-5)而得

$$-\ln(1-x_2) = \frac{\Delta H_\infty}{R} \left(\frac{T - T_b}{T_b T} \right) \quad (7-7)$$

因 T 与 T_b 两者相差很小，故 $T_b T \approx T_b^2$ 。 $T - T_b = \Delta T_b$ 称为沸点上升。

故 $-\ln(1-x_2) = \frac{\Delta H_\infty}{R} \frac{\Delta T_b}{T_b^2} \quad (7-8)$

函数 $-\ln(1-x_2)$ 可用幂级数展开

$$-\ln(1-x_2) = x_2 + \frac{x_2^2}{2} + \frac{x_2^3}{3} + \frac{x_2^4}{4} + \dots \quad (7-9)$$

当 x_2 很小时， x_2 的二次方及二次方以上各项都可以忽略不计。

故 $-\ln(1-x_2) = x_2 \quad (7-9a)$

将式(7-9a)代入式(7-8)而得

$$x_2 = \frac{\Delta H_{\text{m}} \Delta T_b}{RT_b^2} \quad (7-9b)$$

所以 $\Delta T_b = \frac{RT_b^2}{\Delta H_{\text{m}}} x_2 \quad (7-10)$

设 m 代表溶于 1000 克溶剂中溶质的摩尔数，则：

$$x_2 = \frac{m}{\frac{1000}{M_1} + m}$$

式中 M_1 是溶剂的分子量

因为 $\frac{1000}{M_1} \gg m$

故 $x_2 = \frac{m M_1}{1000} \quad (7-11)$

将式(7-11)代入式(7-10)而得

$$\begin{aligned} \Delta T_b &= \frac{RT_b^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{m}}} m \\ &= K_b m \end{aligned} \quad (7-12)$$

式中 $K_b = \frac{RT_b^2 M_1}{1000 \Delta H_{\text{m}}} \quad (7-13)$

K_b 称为沸点上升常数，是溶剂的特有常数。 K_b 的数值可以根据式(7-13)计算出来；也可以通过实验的方法，先测出 ΔT_b ，然后除以 m ，其商即为 K_b 。

下列数据为实验测定的几种液体溶剂的 K_b

溶剂	K_b	溶剂	K_b
H_2O	0.52	$CHCl_3$	3.88
CH_3OH	0.30	C_6H_6	2.57
$(C_2H_5)_2O$	2.11	CCl_4	5.03
C_2H_5OH	1.20	$(CH_3)_2CO$	1.72

式(7-12)表示稀溶液的沸点升高与溶液中溶质的质量摩尔浓度成正比。该式有两种用途：

(1) 可测定溶剂的纯度(杂质的含量)。用实验的方法测出沸点升高的数值 ΔT_b ，并在已知 K_b 的条件下，可以计算出杂质的含量 m ， m 愈小则溶剂愈纯。

(2) 可测定分子量。因为只要测出 ΔT_b ， K_b 为已知，则由 $m = \frac{\Delta T_b}{K_b}$ 可以算出 m ，另外根据质量摩尔浓度的定义： $m = \frac{w_2}{M_2}$ ， w_2 为溶于1000克溶剂中溶质的质量， M_2 为溶质的分子量。

故
$$\frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{w_2}{M_2}$$

移项即得
$$M_2 = \frac{w_2 \cdot K_b}{\Delta T_b}$$

例7-1 50克 CCl_4 中溶解0.6216克的溶质， $\Delta T_b = 0.647$ ，问溶质的分子量等于多少？

解：已知50克 CCl_4 中溶解0.6216克的溶质，则1000克 CCl_4 中溶解 w_2 的溶质，

$$w_2 = \frac{0.6216}{50} \times 1000 = 12.432g$$

$$M_2 = \frac{w_2 \cdot K_b}{\Delta T_b} = \frac{12.432 \times 5.03}{0.647} = 96.7$$

溶质的分子量为96.7。

对于挥发性的溶质，这方法自然不能应用，因为溶质挥发至气相中，有时会使溶液的总蒸气压降低，有时反而能上升；因此沸点有可能反而要降低。这时往往采取凝固点下降的办法来测定溶剂的纯度或溶质的分子量。

3. 凝固点下降

纯固体溶剂与溶液成平衡的温度称为溶液的凝固点。在一大

气压条件下，纯溶剂有一定的凝固点，但加入溶质后溶液的凝固点往往较纯溶剂低。根据相平衡的原则，在凝固点下，纯固体溶剂的饱和蒸气压等于其液体的饱和蒸气压。如图 7-2 所示：纯液体溶剂的饱和蒸气压曲线 CO 和纯固体溶剂的饱和蒸气压曲线 OE 相交于 O 点，对于 O 点的温度 T_f 即为纯液体溶剂的凝固点，若在溶剂中加入溶质以后，根据蒸气压下降原理 $p_1 < p_1^*$ ，溶液上呈平衡的溶剂蒸气分压 p_1 小于纯液体溶剂的饱和蒸气压 p_1^* 。故溶液在 T_f 时不会凝固，而必须将温度降至 T ，即 EF 和 OE 的交点 E 所对应的温度，溶液中才开始有纯固体溶剂析出， T 为溶液的凝固点。它较 T_f 低， $T_f - T = \Delta T_f$ 称为凝固点下降。

将克劳修斯—克拉贝龙方程式用于 OE 线可得

$$\int_{p_E}^{p_1^*} d \ln P = \int_T^{T_f} \frac{\Delta H_{\pi}}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{p_1^*}{p_E} = \frac{\Delta H_{\pi}}{R} \left(\frac{T_f - T}{TT_f} \right) \quad (7-14)$$

将克劳修斯—克拉贝龙方程式用于 EF 线可得

$$\int_{p_F}^{p_1} d \ln P = \int_T^{T_f} \frac{\Delta H_{\pi}}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{p_1}{p_F} = \frac{\Delta H_{\pi}}{R} \left(\frac{T_f - T}{TT_f} \right) \quad (7-15)$$

将式(7-14)减去式(7-15)而得

$$\ln \frac{p_1^*}{p_1} = \frac{(\Delta H_{\pi} - \Delta H_{\pi})}{R} \left(\frac{T_f - T}{TT_f} \right) \quad (7-16)$$

因为

$$\Delta H_{\pi} = \Delta H_{\pi} + \Delta H_{\pi}$$

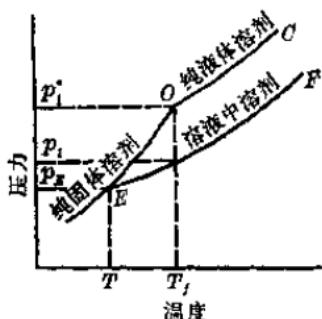


图 7-2 稀溶液的凝固点下降

• 8 •

$$\text{所以 } \Delta H_f - \Delta H_{\infty} = \Delta H_{\infty} \quad (7-17)$$

将式(7-6)及式(7-17)代入(7-16)而得

$$-\ln(1-x_2) = \frac{\Delta H_{\infty}}{R} \left(\frac{T_f - T}{T T_f} \right) \quad (7-18)$$

以后的运算与式(7-7)至(7-10)完全相似, 最后可得

$$T_f - T = \Delta T_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_{\infty}} x_2 \quad (7-19)$$

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2 M_1}{1000 \Delta H_{\infty}} \cdot m = K_f m \quad (7-20)$$

式中

$$K_f = \frac{RT_f^2 M_1}{1000 \Delta H_{\infty}} \quad (7-21)$$

K_f 称为凝固点下降常数, 也是溶剂特有常数。 K_f 比 K_b 更易精确测定, 所以式(7-20)更常用于测定分子量和溶剂纯度。

现在把几种普通溶剂的 K_f 列出如下:

溶剂	K_f	溶剂	K_f	溶剂	K_f
H_2O	1.86	CH_3COOH	3.9		20.4
C_6H_6	5.12		12.4		
CHBr_3	14.4		7.27		

例 7-2 原有 500 克纯苯, 有些杂质掉进苯中, 测出凝固点下降 0.2048°C, 问进入苯中的杂质有多少摩尔? 后经分析知道进入的杂质为苯甲酸, 其质量为 4.9 克。问苯甲酸的分子式?

解

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.2048}{5.12} = 0.04$$

这表示 1000 克苯中含有 0.04 摩尔的杂质。因 500 克苯中进入的杂质为 4.9 克, 故 1000 克苯中应含 9.8 克

$$M_2 = \frac{w_2}{m} = \frac{9.8}{0.04} = 245$$

若已知溶解进去为苯甲酸，设其在苯中的分子式为 $(C_6H_5COOH)_x$ ，单分子苯甲酸的分子量为122，则 $(C_6H_5COOH)_x$ 的分子量为 $122x$ 。

已知 $122x = 245$

所以 $x = \frac{245}{122} \approx 2$

故苯甲酸在苯中的分子式为 $(C_6H_5COOH)_2$

4. 渗透压力

有许多天然或人造的薄膜对于物质的透过有选择性。例如血球的膜允许 Na^+ 而不允许 K^+ 透过，铁氰化铜的膜允许水而不允许水中的糖透过，这种膜称为半透膜。设有一种膜允许溶剂而不允许溶质透过，如果用这种膜把溶液与溶剂隔开，那么溶剂就会透过半透膜而渗入溶液中，如图7-3中的穿过半透膜的箭头所示。若在右方溶液上加大压力，可以驱使一部分溶剂分子又从溶液这一方反渗透到溶剂那一方，反渗透回去的溶剂分子随压力的增加而增多，当右边溶液上边的压力增至 P ，使单位时间内反渗透回去的溶剂分子的数目，刚好等于单位时间内由左边渗透到右边的溶剂分子的数目。这时达到渗透的动力平衡。 $P - P_0 = \pi$ 就是该溶液的渗透压力。

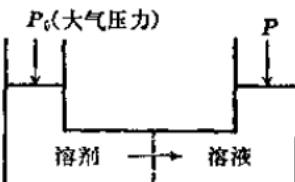


图7-3 渗透压力的测定
(图中间的虚线表示半透膜)

若图7-3两边的压力相等，即 $P = P_0$ 。两边处于相同的温度条件下，右边溶液内溶剂的化学位可以用式(7-2)表示为：

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1$$

图中左边为纯溶剂，其化学位为 μ_1^0 ，在右边因为 $x_1 < 1$ ，故 $\ln x_1$ 为