

高等学校教材

物理化学

(第三版)

华东化工学院 胡英 吕瑞东 刘国杰 陆曜南 编

上册

高等教育出版社

高等学校教材

物 理 化 学

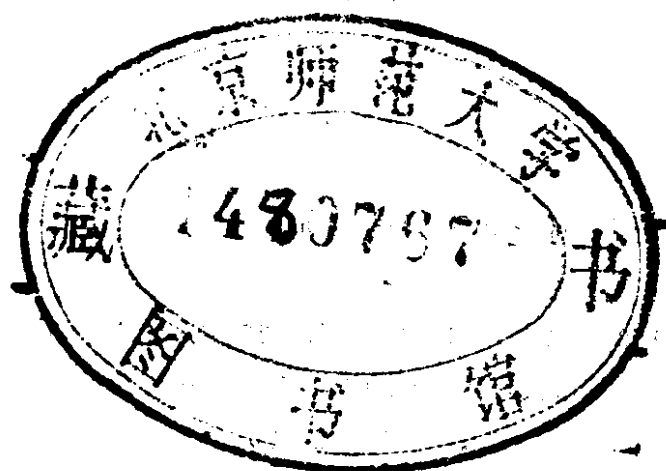
(第三版)

上 册

华东化工学院

胡 英 吕瑞东 刘国杰 陆曜南 编

JY1/133/19



高等教育出版社

本书是在 1979 年第一版和 1982 年第二版的基础上,按照 1987 年国家教委颁布的《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》进行修订的。修订本中的基本内容按基本要求编写,分为上下两册出版。上册有物质的 pVT 关系与相变现象、热力学第一定律与热化学、热力学第二定律、相平衡、化学平衡与热力学第三定律和表面化学等六章;下册有量子力学基础、化学键理论、波谱的基本原理、统计力学、化学动力学和电化学等六章。本书可供高等工业学校有关专业用作教材,也可供其它学校参考使用。

修订本由第一、二版主审单位华南工学院誉文德、郑忠教授、霍瑞贞、王远忠副教授和南京化工学院杨浩芳教授审阅。

高等学校教材
物 理 化 学
(第三版)
上 册

华东化工学院

胡 英 吕瑞东 刘国杰 陆曜南 编

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
河北省香河县印刷厂印装

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 12.785 字数 320 000
1979年3月第1版1988年10月第3版1988年10月第1次印刷
印数 0001—5 120

ISBN 7-04-000044-X/O·24

定价 2.95 元

第三版序

本书是根据 1986 年 7 月在成都举行的国家教委工科化学课程教学指导委员会全体会议制订的《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》进行修订的。修订初稿完成后,由华南工学院誉文德、郑忠教授和霍瑞贞、王远忠副教授及南京化工学院杨浩芳教授审稿再经修改后定稿。

这次修订本篇幅有较大的压缩,由旧版的上、中、下三册改为上、下两册,共十二章。其中第一章至第六章、第十章至第十二章共九章,是严格按照教学基本要求编写的;第七章至第九章是物质结构部分,也是物理化学课程教学指导小组推荐的,希望有条件的学校在部分学生中试用。有些章中有少量标以“ Δ ”符号的内容,可机动取舍。每一章后则有少量标以“*”符号的加选内容,它们是基本要求中某些比较重要的内容的进一步阐述,可根据实际情况选用,或作为学生的参考材料。书中涉及的量和单位,完全按照国家标准局于 1986 年颁布的 GB 3102.8-86《物理化学和分子物理学的量和单位》的规定执行。

这次修订,编者有较大变动,主要是为了更好地承上启下,培育新人。

编 者

1987.9.

上册目录

绪论	1
第一章 物质的 p - V - T 关系与相变现象	3
§ 1-1 引言	3
§ 1-2 压力、体积、温度与物质的量	4
§ 1-3 理想气体状态方程	6
§ 1-4 分压定律与分容定律	10
§ 1-5 实际气体	12
§ 1-6 范德华方程	15
§ 1-7 气液相变化	20
§ 1-8 范德华方程对气液相变的应用	26
△§ 1-9 普遍化范德华方程	28
△§ 1-10 p - V - T 关系的普遍化计算	30
△§ 1-11 对应状态原理	34
§ 1-12 纯物质的相图	35
△§ 1-13 膨胀系数和压缩系数	41
*§ 1-1 分子间力与位能函数	43
*§ 1-2 维里方程	47
习题	49
第二章 热力学第一定律与热化学	52
§ 2-1 引言	52
§ 2-2 热力学的一些基本概念	53
§ 2-3 热力学第一定律	59
§ 2-4 焓	65
§ 2-5 热容	67
§ 2-6 理想气体的内能和焓	72

§ 2-7	焦耳-汤姆逊效应和实际气体的焓	80
§ 2-8	相变热	83
§ 2-9	化学反应热效应	86
§ 2-10	标准摩尔燃烧焓与标准摩尔生成焓	90
§ 2-11	标准摩尔反应焓与温度的关系	95
△§ 2-12	热力学第一定律对敞开系统的应用	98
△§ 2-13	应用举例	102
*§ 2-1	实际气体焓随压力的变化	111
*§ 2-2	离子生成热	112
*§ 2-3	溶解热与混合热	114
习题		117
第三章	热力学第二定律	124
§ 3-1	引言	124
§ 3-2	热力学第二定律	126
§ 3-3	可逆过程	129
§ 3-4	卡诺循环与卡诺定理	131
§ 3-5	克劳修斯不等式	135
§ 3-6	熵与熵增原理	138
§ 3-7	熵变的计算与熵的本质	141
§ 3-8	亥氏函数与吉氏函数	147
§ 3-9	热力学基本方程与麦克斯韦关系式	153
§ 3-10	克劳修斯-克拉佩龙方程	158
*§ 3-11	热力学温标	163
习题		165
第四章	相平衡	170
§ 4-1	引言	170
I	相平衡的热力学基础	171
§ 4-2	偏摩尔量	171
§ 4-3	化学位与组成可变系统的热力学基本方程	180
§ 4-4	平衡判据与平衡条件	185

§ 4-5 相律	190
II 理想溶液与实际溶液	194
§ 4-6 稀溶液气液平衡的实验规律	194
§ 4-7 理想溶液、理想稀溶液与实际溶液	197
§ 4-8 化学位与逸度	198
§ 4-9 化学位与活度(1)	206
△§ 4-10 相平衡计算	213
III 相图	216
§ 4-11 二元系的气液平衡相图	216
§ 4-12 二元系的液液气平衡相图	226
§ 4-13 二元系的液固平衡相图	232
§ 4-14 三元系的液液平衡相图	241
*§ 4-1 化学位与活度(2)	250
*§ 4-2 混合性质与过量函数	256
*§ 4-3 稀溶液的依数性	261
*§ 4-4 三元系的液固平衡相图	267
*§ 4-5 高级相变	272
习题	274
第五章 化学平衡与热力学第三定律	281
§ 5-1 引言	281
§ 5-2 标准平衡常数	285
§ 5-3 化学反应的等温方程	295
§ 5-4 温度对平衡常数的影响	299
§ 5-5 热力学第三定律	302
§ 5-6 标准摩尔熵	307
§ 5-7 用热力学数据计算标准平衡常数	310
*§ 5-1 热力学第三定律的推论	315
*§ 5-2 同时平衡	317
习题	323
第六章 表面化学	329

§ 6-1 引言	329
§ 6-2 表面张力	330
§ 6-3 表面相的热力学	333
§ 6-4 拉普拉斯公式	338
§ 6-5 开尔文公式	342
§ 6-6 吉布斯吸附等温式	347
§ 6-7 润湿作用	350
△§ 6-8 表面活性剂	353
§ 6-9 气体在固体表面上的吸附作用	359
§ 6-10 胶体	371
习题	377
习题答案	380
附 录	386
附录 1 中华人民共和国法定计量单位表	386
附录 2 临界参数	389
附录 3 各种气体自 25°C 至某温度的平均恒压热容	391
附录 4 热力学数据表	392
参考书目	404

绪 论

物理化学又称理论化学。它所研究的问题主要有三个方面:

1. 过程的方向和限度 研究化学反应以及与之密切相关的相变化、表面化学和电化学过程的方向和限度,是化学热力学和化学统计力学的主要内容,它们都是物理化学的组成部分。所谓限度就是达到平衡,方向就是趋向平衡,因此研究方向和限度主要就是研究平衡的规律。化学热力学是从宏观现象出发,运用热力学方法进行研究,得到的是联系各宏观平衡性质间的普遍关系式。在应用时需要输入物质的某些宏观特性,如 $p-V-T$ 关系、热容、生成热等,方能得到具体系统的平衡性质。物质的这些特性可以实验测定,也可以理论预测。化学统计力学则是从微观结构出发,运用统计力学方法进行研究。当输入物质的微观性质,如分子的振动、转动能级参数、分子的空间构型、分子间力等时,原则上可以得到上述宏观特性。

2. 过程进行的速度 平衡和速度是过程进行的两个最基本的问题,前者决定变化的趋势,后者决定变化的快慢。研究化学反应以及其它有关过程的速度,是化学动力学的主要内容,它也是物理化学的组成部分。化学动力学一方面从宏观上研究浓度、温度等对速度的影响,在应用时需要输入主要由实验测定的反应的宏观特性,如反应级数、反应速度常数、活化能等,才能得到具体系统中反应物或产物浓度随时间变化的规律。另一方面,化学动力学还要从微观上研究反应的机理,并运用统计力学方法建立反应速度的微观理论,当输入物质的微观性质时,原则上也应能得到反应

的宏观特性。

3. 物质的结构 物质的微观性质是物质微观结构的反映。研究物质结构是物理化学不可缺少的组成部分。它一方面应用量子力学原理探讨化学键和反应的本质,通常称为量子化学;另一方面通过衍射、光谱、磁共振等实验技术,研究分子的结构以及晶体和液体的结构,通常称为结构化学。过程的方向、限度和速度的规律,从本质上说,都决定于物质的微观结构,统计力学则架起联系微观结构与宏观的方向、限度和速度规律的桥梁。

由以上介绍可见,物理化学大致可分为四个部分:化学热力学、化学动力学、化学统计力学、量子化学与结构化学。每一部分都是一个相对独立的体系,使用时必须输入一些基本的性质,才能得到有用的信息。

本书的编排顺序如下:首先是化学热力学,第一章物质的 p - V - T 关系是最基本的宏观物质特性,第二章至第六章则是化学热力学的主体,分别介绍热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡、化学平衡和表面化学。接着用三章的篇幅介绍物质结构的基本知识,其中第七章量子力学基础,第八章化学键属量子化学,第九章属结构化学。然后第十章介绍化学统计力学,其中插入了统计力学所必需的物质微观性质的概要介绍。因此如果由于学时的限制,跳过前面三章也不会产生困难。第十一章是化学动力学。最后是电化学,它综合平衡与速度两个方面进行讨论。

本书适用于工科各专业。除了着重阐述物理化学的基本原理外,也充分注意到工科的特点,在各章中均加强了实际应用。各专业可根据自己的特点,对内容加以选择取舍。每章之后附有必要的习题,书后附有答案。全书最后还列有参考书目备查。

第一章 物质的 p - V - T 关系与相变现象

§ 1-1 引言

气体、液体和固体是物质的三种主要的聚集状态,其中气体和液体又统称为流体。对于纯物质,通常只有一种气体和一种液体,少数情况下有两种液体,如液氮 I 和液氮 II,但常常可以有不止一种固体,如硫有单斜晶型和正交晶型两种固体,水有六种不同晶型的固体。此外,不少由棒状或扁盘状分子构成的物质还可能处于一种既非液体又非固体的中间状态,称为液晶。它具有流动性,分子质心在空间没有象固体那样的有序排列,但分子有明显的取向,具有能产生光的双折射等晶体的特性。

在物理化学中,还常使用气相、液相和固相等术语。这里所谓的“相”,指的是系统中具有完全相同的物理性质和化学组成的均匀部分。视条件不同,系统中可以只有一个相(单相),也可以有两个以上的相共存(多相)。当物质从一个相转移至另一个相,例如蒸发、升华、结晶等,统称为相变过程。

物质是由分子构成的。它们一方面处于永不休止的热运动之中,这种热运动是无序的起因;另一方面,分子间存在着相互作用,又使分子趋向于有序排列。这两方面的相对强弱不同,物质就呈现不同的聚集状态,并表现出不同的性质。其中最基本的性质就是 p - V - T 关系,即一定数量物质的压力、体积与温度间的关系。这种关系对单相系统具有连续的特点,在相变时则一般表现为体

积的不连续变化。 $p-V-T$ 关系可以数据形式列成表格或画成图形,也可表达为一定的方程, $f(p, V, T, n, a, b, \cdots) = 0$, 即状态方程, 其中 n 是物质的量, a, b 是决定于物质特性的参数。

$p-V-T$ 关系或状态方程的来源, 一是直接实验测定, 然后进行归纳; 二是运用理论方法, 根据分子间相互作用的知识, 在进行合理的简化后, 构造具有一定物理意义的数学模型。状态方程就是一种数学模型。近代采用的理论方法主要是统计力学方法。

本章一方面介绍气体、液体、固体以及气液、液固、气固相变时 $p-V-T$ 关系的实验结果; 另一方面, 则分三个层次对状态方程的构造进行初步的讨论, 这三个层次是理想气体状态方程、范德华方程和对应状态原理, 后者列为机动内容。这些知识可直接用于化学和工程中常见的物料衡算。更重要的, 它是以后各章应用热力学方法解决能量利用和相平衡、化学平衡等实际问题的基础。

§ 1-2 压力、体积、温度与物质的量

1. 压力 单位面积上的力, 符号用 p 。在国际单位制(SI)中, 压力的单位是 Pa (帕斯卡, 简称帕), $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。过去常用的压力单位是 atm (标准大气压, 简称大气压)、mmHg (毫米汞柱)。它们之间的关系为:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa} = 0.101325 \text{ MPa}$$

$$1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$$

2. 体积 物质所占据的空间, 符号用 V 。在国际单位制中, 体积的单位是 m^3 (米³)。过去常用的体积单位为 L (或 l, 升)、ml (毫升)。它们之间的关系为:

$$1 \text{ L} = 10^3 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3$$

$$1 \text{ ml} = 10^{-6} \text{ m}^3 = 10^{-3} \text{ dm}^3$$

3. 温度 物质冷热程度的度量,符号用 T 。用来测量温度的仪器叫温度计。为了对温度计进行刻度,就需要温标(温标是温度的数值表示法)。国际单位制采用的是热力学温标,它在数值上与理想气体温标相同。下面简单介绍理想气体温度计和理想气体温标。

波义尔(R.Boyle)于 1662 年根据实验得出:温度恒定时,一定量气体的体积与其压力成反比,即

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

式中 C 是一个随温度单调变化的常数。这个式子称为波义尔定律。进一步的实验表明,这个关系是近似的,只有当压力趋近于零时才是准确的,即

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = C \quad (1-2)$$

通常将严格遵循波义尔定律的气体称为理想气体。相应的 pV 值用 $(pV)^{id}$ 表示,则

$$(pV)^{id} = \lim_{p \rightarrow 0} (pV) = C \quad (1-3)$$

由于 $(pV)^{id}$ 值随温度不同而不同,故它可以作为温度计的测温性质。这种温度计则称为理想气体温度计。理想气体温标规定温度与测温性质成正比,并指定水三相点(此时纯水的气、液、固三相达到平衡)的温度值为 273.16 K。于是其他温度可按下式求得:

$$T = \frac{(pV)^{id}_T}{(pV)^{id}_{T_i}} \times 273.16 \text{ K} \quad (1-4)$$

式中 $(pV)^{id}_T$ 代表温度 T 时理想气体的 pV 值, $(pV)^{id}_{T_i}$ 代表处于水三相点温度时理想气体的 pV 值。273.16 是确值,即可认为其有效数字位数是无限的。K(开尔文,简称开)是温度的单位。按上式求得的温度就是理想气体温标的温度,在数值上等于热力学温标的温度。这两种温标所确定的温度都称为热力学温度。热力学温标在第三章 *§3-1 中详细介绍。

在热力学温标的基础上,还定义了摄氏温标,

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15 \quad (1-5)$$

式中 t 为摄氏温标的温度(摄氏温度),其单位为 $^{\circ}\text{C}$ (摄氏度),273.15也是确值。由上式可知, $t=0^{\circ}\text{C}$ 相应于 $T=273.15\text{ K}$, $t=0.01^{\circ}\text{C}$ 则相应于 273.16 K。另外,有

$$\Delta t/^{\circ}\text{C} = \Delta T/\text{K} \quad (1-6)$$

即二个摄氏温度之差在数值上严格地等于相应的热力学温度之差。

4. 物质的量 物质中指定的基本单元的数目除以阿伏加德罗常数 N_A ,符号用 n 。对物质 B,有

$$n_B = N_B / N_A \quad (1-7)$$

式中 N_B 为物质 B 中指定的基本单元数目。物质的量的单位是 mol(摩尔,简称 摩)。

在使用物质的量时,基本单元必须指明。基本单元可以是原子、分子、离子、自由基、电子等,或是这些粒子的特定组合。基本单元可以是实际存在的,或想象存在的;特定组合不限于整数的原子、分子……。

例如 Ne 、 H_2 、 Ca^{2+} 、 e^- 、 2H_2 、 $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$ 、 $(2\text{H}_2 + \text{O}_2) \cdots$

都可作为基本单元。所以我们可以说 1 mol H_2 或 0.5 mol (2H_2),但说 1 mol 氢就不明确了;我们可以说 0.5 mol Ca^{2+} 或 1 mol (0.5Ca^{2+}),但说 0.5 mol 钙离子就不明确了;1 mol ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$)即为 1 mol (2H_2)和 1 mol O_2 或 2 mol H_2 和 1 mol O_2 。

应该指出,过去往往把物质的量称为“摩尔数”,这正如把长度称为“米数”、把质量称为“千克数”一样,是不妥当的。

§ 1-3 理想气体状态方程

1. 理想气体状态方程的建立 按照波义尔定律和理想气体

温标的定义,对一定量理想气体有,

$$pV \propto T$$

又按照阿伏加德罗定律(A. Avogadro, 1811 年); 相同温度和压力下,理想气体的体积与物质的量成正比。于是上式可写成等式

$$pV = nRT \quad (1-8)$$

这就是理想气体状态方程。式中 R 称为摩尔气体常数,简称气体常数。上式表达的是处于平衡状态时理想气体的 p 、 V 、 T 、 n 之间的关系。当 n 一定时,如以 p 、 V 、 T 为坐标,这种关系就表现为曲面,如图 1-1 所示。

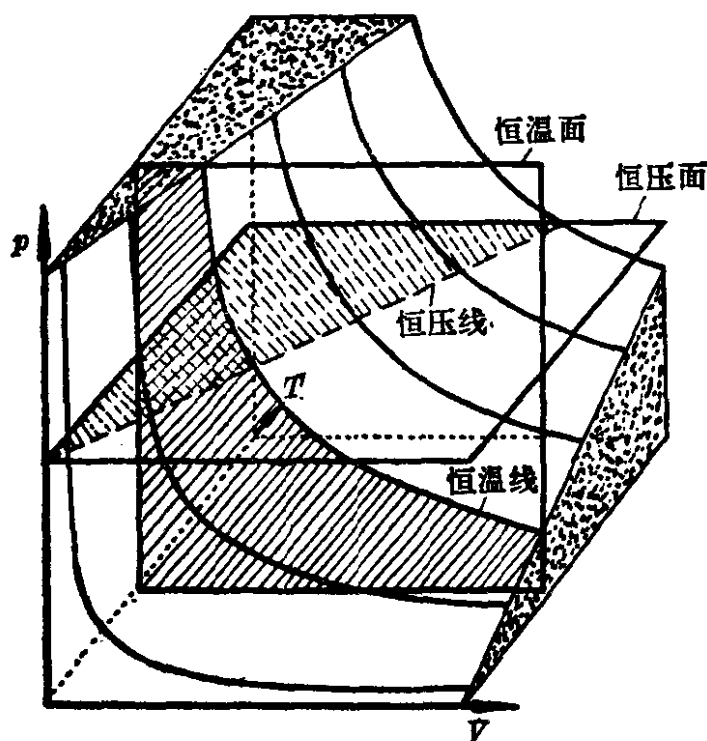


图 1-1 理想气体的 p - V - T 曲面

式(1-8)变换成

$$pV_m = RT \quad (1-9)$$

式中 $V_m = V/n$, 称为摩尔体积。

因为物质的量 n 与质量 m 及摩尔质量 M 的关系为,

$$n = m/M$$

结合密度的定义

$$\rho = m/V$$

则式(1-8)可变换成

$$\rho = pM/(RT) \quad (1-10)$$

此式反映了理想气体密度变化的规律。

2. 摩尔气体常数 将理想气体的 p 、 V 、 T 、 n 之值代入式(1-7),即可求得气体常数 R 之值。但因为实际上不存在理想气体,所以无法直接用理想气体作实验。实际气体实验发现,在一定温度下,当压力较低时,压力 p 与摩尔体积 V_m 的乘积与压力成直线关系,因为压力越低,实际气体就越接近于理想气体,所以把直线外推至 $p=0$,所得的 $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$ 值即等于同温度下理想气体之 pV_m 值。用这种方法,在 273.15 K 时得到各种气体的 $(pV_m)_{p \rightarrow 0} = 2271.08 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} = 2271.08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (见图 1-2),因此

$$\begin{aligned} R &= pV_m/T = 2271.08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 273.15 \text{ K} \\ &= 8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (1-11)$$

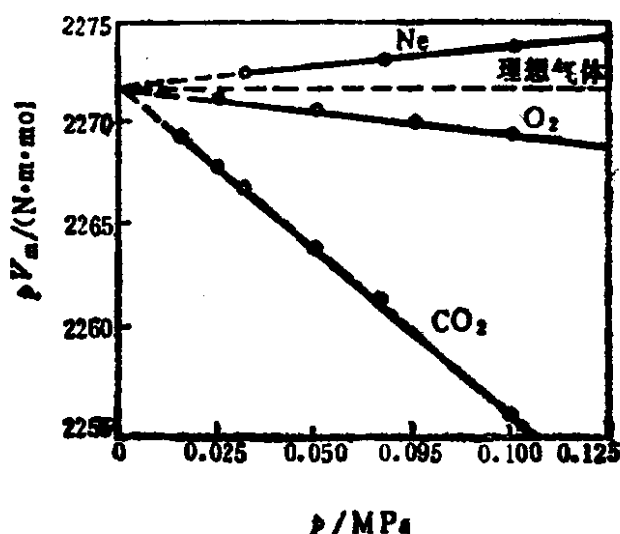


图 1-2 Ne、 O_2 、 CO_2 的 pV_m - p 图

过去压力的单位常用 atm, 体积的单位常用 L, 能量的单位常

用 cal, 相应的 $R=0.082057 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=1.98719 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

外推法在物理化学中是十分常用的。但必须指出, 只有直线关系才能有把握地外推。利用极限密度法准确地求物质的摩尔质量时, 也应用了外推法。按式(1-10), 对于理想气体, $\rho/p=M/RT$, 在一定温度下, ρ/p 应为常数。对实际气体, 实验发现 ρ/p 随压力而变, 在低压下 ρ/p 与 p 成直线关系。故以不同压力下的 ρ/p 对 p 作图, 并外推至 $p=0$, 得到的 $(\rho/p)_{p\rightarrow 0}$ 之值即为理想气体的 ρ/p 值。因此

$$M=(\rho/p)_{p\rightarrow 0}RT \quad (1-12)$$

例 1 测得 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (三甲胺) 在 273.15 K 时的密度与压力的关系如下:

p/Pa	20265	40530	60795	81060
$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	0.5336	1.0790	1.6363	2.2054

试用极限密度法求 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 的摩尔质量。

解: 上列数据的 $(\rho/p) \times 10^5$ 分别为 2.6331、2.6622、2.6915、2.7207 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$, 以 ρ/p 为纵坐标, p 为横坐标作图, 并将直线外推至 $p=0$, 得 $(\rho/p)_{p\rightarrow 0}=2.6037 \times 10^{-5} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 。摩尔质量相应为:

$$\begin{aligned} M &= (\rho/p)_{p\rightarrow 0} RT = 2.6037 \times 10^{-5} \times 8.3144 \times 273.15 \\ &= 59.132 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

应该指出, 上面的式子严格地应写成:

$$\begin{aligned} M &= (\rho/p)_{p\rightarrow 0} RT \\ &= 2.6037 \times 10^{-5} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1} \times 8.3144 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K} \\ &= 59.132 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

但为了表示的简明, 以后在计算过程中代入具体数据时常把各个