

高等学校试用教材

物理化学

上册

吉林大学等校编

人民教育出版社

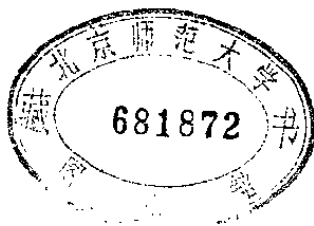
高等学校试用教材

物 理 化 学

上 册

吉林大学等校编

JY11/33/22



人民教育出版社

高等学校试用教材
物 理 化 学
上 册
吉林大学等校编

*

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北 京 印 刷 一 厂 印 装

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 11.5 字数 277,000
1979 年 2 月第 1 版 1979 年 6 月第 1 次印刷
印数 1—70,000
书号 13012·0267 定价 0.84 元

目 录

前 言	1
绪 论	2
第一章 气体	4
§ 1. 低压下气体的规律	4
§ 2. 气体分子运动学说	9
§ 3. 气体分子速率分布和能量分布	12
§ 4. 气体的几种性质	20
§ 5. 实际气体的状态方程	29
第二章 热力学第一定律	41
§ 1. 热力学概论	41
§ 2. 热量与功	45
§ 3. 热力学第一定律	53
§ 4. 热化学	63
第三章 热力学第二定律	91
§ 1. 热机	91
§ 2. 热力学第二定律	95
§ 3. 熵的概念	98
§ 4. 功函和自由能	113
§ 5. 基本的数学关系式和 ΔG 的计算	115
§ 6. 化学位	123
第四章 相平衡	153
§ 1. 单组分体系	154
§ 2. 相律	160
§ 3. 二组分气液体系	165
§ 4. 二组分固液体系	186
§ 5. 三组分体系	192

第五章 化学平衡	205
§ 1. 化学反应的方向和限度	205
§ 2. 平衡常数及其应用	214
§ 3. 标准生成自由能与平衡常数计算	219
§ 4. 温度对平衡常数的影响	231
§ 5. 其它影响平衡的因素	239
§ 6. 同时平衡	245
§ 7. 综合分析	250
第六章 统计热力学初步	274
§ 1. 分子的运动状态和能级公式	276
§ 2. 粒子体系的分布及其微观状态数	282
§ 3. 玻兹曼分布定律	289
§ 4. 独立粒子体系的统计热力学关系式	298
§ 5. 分子配分函数的计算和简单应用	302
§ 6. 理想气体反应平衡常数	320

前 言

本书是按照一九七七年教育部在武昌订的综合大学物理化学大纲编写的,分上下两册出版。它可供化学专业学生学习物理化学之用。考虑到目前学生的实际状况和迅速发展的形势,在内容上采取往前看的态度,紧缩了化学热力学部分;增加了统计热力学一章;在化学动力学和催化作用、电极过程等部分稍稍加了一些内容。应用此书进行教学时,根据学生的基础和负担等情况在内容上建议对分子运动论、焓与压力的关系、液相反应的化学平衡、统计热力学和催化作用、电极过程等部分内容可作适当取舍。至于章节的安排顺序和讲法可按各自经验来处理。做习题是学习本课的重要环节,通过演算习题可加深对基础知识的理解,提高分析问题和解决问题的能力,故每章后面附有习题若干供选用。有的题目对初学者来说可能偏难,在选用时可适当给以提示。

参加本书各章编写工作者如下:(上册)第一——三章童有勇(吉林大学),第四——五章蒋大振(吉林大学),第六章伏义路(中国科技大);(下册)第七章李大珍(南开大学),第八章赵维军(南开大学),第九——十章苏文煊(厦门大学)。书中插图除九、十两章外均为罗儒仪(吉林大学)绘制。

本书承付献彩、陈瑞华(南京大学)、郑克祥、高执第(北京大学)、朱京、邓景发(复旦大学)以及其它各兄弟院校的同志们集体审稿,提出了许多宝贵意见。编者们在定稿前努力作了修改。交稿前全书由童有勇、李大珍和人民教育出版社蒋栋成三同志通读一遍,并由蒋栋成编辑加工。但限于水平,缺点错误在所难免,希望使用本书的教师和广大同学能提出宝贵意见。

编 者 1979 年 1 月

绪 论

物理化学就是理论化学。它是从人们研究化学反应的普遍规律中总结出来的。这种理论在一定的条件下能够指导实践，并不断地在实践中得到丰富和发展。它基本上包括三个方面：第一是指定的化学变化，在确定的条件下能否发生，若能发生则最终能达到什么程度？能量的得失又有多少？这是将物理学中的热力学应用到化学反应体系中来而形成的化学热力学；第二是研究化学反应的速率和历程，以及各种因素对反应速率的影响，称为化学动力学；第三是研究物质的性质与结构之间的关系，属于结构化学的内容。随着科学的发展，各学科之间的互相渗透日益增多，边界学科不断形成。而《物理化学》作为化学系的一门基础课程来说，目前只包括如前所述的第一、二部分，第三部分内容，则由另一课程《结构化学》来解决。至于内容极为丰富的物理化学实验将由独立的实验课程来进行教学。

本书第一章气体的内容，若是在前置课程中已有安排则可删去或作一简单的复习，其中分子运动论的一些结论，对以后的学习是有帮助的。第二章到第五章是化学热力学部分，内容虽已有压缩，但对热力学的基本概念和方法，第二定律、熵的概念和标准态问题作了较多的说明。第六章为统计热力学初步，这是从微观的角度来理解热力学的概念，使我们的认识深入了一步。第七、八章为化学动力学和催化作用，其中增添了激光化学的简单介绍，催化理论的讨论。第九章电化学，它是介绍电现象和化学变化同时出现的过程中的一些规律，既要用平衡态热力学来讨论其平衡情况，又要用动力学来讨论其电极的不可逆过程。第十章表面现象和胶

体化学。

在学习过程中要重视习题的练习，这是一个很重要的环节。当我们在应用理论分析去指导实践而发生矛盾时，我们应坚信实践是检验真理的唯一标准的原则，认真研讨矛盾双方的情况，才可得出正确的结论，要避免不顾条件地将理论生搬硬套。

第一章 气 体

物质的聚集状态中以气态为最简单，本章讨论气体的目的第一是为学习热力学时准备一个简单而且重要的体系，便于讨论其原理；第二是为讨论许多气相化学反应提供一些基础知识，例如在合成氨和石油天然气工业中就有不少气相反应；第三通过最简单的气体分子运动论来阐明物质的运动本质。

§ 1. 低压下气体的规律

1. 理想气体状态方程

长期以来，人们对于气体观察的结果，在十七、十八世纪就总结出了两条规律。第一条是波义耳定律。它可表述为：在恒定温度下，一定量气体的体积和压力成反比。用数学式表示为 $PV = \text{常数}$ ，或 $P_1V_1 = P_2V_2$ 。第二条是盖·吕萨克定律。它可表述为：在恒定的压力下，一定量气体的体积与绝对温度成正比。用数学式表示为 $V/T = \text{常数}$ 。

十九世纪就有人把上述两条定律合并得到了一个统一的公式，其过程如下

设有一摩尔气体，初始状态的性质为 $(P_1, \tilde{V}_1, T_1)$ 。在恒温条件下压缩到压力为 P_2 ，该气体的状态变为终了状态其性质为 $(P_2, \tilde{V}'_2, T_1)$ 。然后保持压力不变，改变温度到 T_2 ，则气体的状态又将发生变化为 $(P_2, \tilde{V}_2, T_2)$ 。在这两个过程中，第一步是恒温下加压，可以用波义耳公式

$$P_1\tilde{V}_1 = P_2\tilde{V}'_2$$

第二步是恒压下变温, 可以用盖·吕萨克定律

$$\tilde{V}'_2/T_1 = \tilde{V}_2/T_2$$

合并这两个公式, 可得

$$P_1\tilde{V}_1 = P_2\tilde{V}'_2 = P_2\frac{\tilde{V}_2T_1}{T_2}$$

也即

$$\frac{P_1\tilde{V}_1}{T_1} = \frac{P_2\tilde{V}_2}{T_2}$$

由于初始状态和最终状态都是任意指定的, 所以可以有

$$\frac{P_1\tilde{V}_1}{T_1} = \frac{P_2\tilde{V}_2}{T_2} = \frac{P_3\tilde{V}_3}{T_3} = \dots = \frac{P_0\tilde{V}_0}{T_0} = \text{常数}(R)$$

这 R 就称为气体常数, 其公式可写成

$$P\tilde{V} = RT$$

假使气体的量是 n 个摩尔, 体积为 V , 则可用 $\tilde{V} = \frac{V}{n}$ 代入上式

$$P\tilde{V} = P\frac{V}{n} = RT, \text{ 亦即 } PV = nRT \quad (1-1)$$

这一公式就称为气体状态方程式。这一公式的基础是低压下气体的两条定律。在温度较高压力较低的情况下气体状态方程式能很好地反映事实, 但在高压低温下, 计算所得的结果与实验结果的偏差较大。这是因为气体分子之间有吸引力和气体分子具有体积等因素, 在高压低温的情况下气体密度增大时其影响就显现出来了。同时由于各种不同的气体它们互相间的吸引力和分子的体积各不相同, 其影响也不一致。只有在高温低压的情况下, 上述两种因素皆可忽略, 而各种气体的共同特性也就表现出来。因此人们引入了理想气体这一概念, 所谓“理想气体”是指分子间无吸引力, 分子体积为零, 完全符合状态方程式 $PV = nRT$ 的气体。

理想气体状态方程式由于它形式简单、便于计算, 故在实际生

产和科学研究中,常用来计算低压气体的性质。

2. 气体常数(R)

(1) R 的测定: 准确测定理想气体状态方程式中的气体常数 R 是很重要的。原则上可以对一定量的气体直接测得其 PVT 之值, 然后用 $R = \frac{PV}{nT}$ 来进行计算。但是做实验用的气体都是真实气

体, 只有当压力很小时才符合理想气体状态方程式。而当压力很小时体积很大, 实验数据就不易测准确, 所以常用外推法, 如图 1-1 所示。即在恒温条件下测定一定量的气体的 P 和 V 值, 绘制 PV 对 P 的图。随着 P 的减小, 气体与理想气体的偏差和 P 差不多成正比, ABC 曲线差不多成直线, 将 ABC 外推到与纵轴相交于 D 点。用 $\overline{OD}$ 的数值计算 R

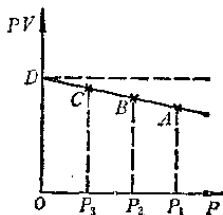


图 1-1

多成正比, ABC 曲线差不多成直线, 将 ABC 外推到与纵轴相交于 D 点。用 $\overline{OD}$ 的数值计算 R

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{\overline{OD}}{nT}$$

(2) R 的单位: 要确定 R 的单位, 就需要确定 $PVTn$ 的单位。其中 PV 的单位可用压力和体积的乘积来表示, 也可用能量的各种单位来描述。如大气压·升、毫米汞柱·毫升、卡和焦耳等等。在 70 年代, 各国为了便于在不同学科和工程技术界的交流, 逐渐地采用了统一的标准(称 SI 单位), 它的规定如下表所示。

表 1-1

物理量	长 度	质 量	时 间	电 流	绝对温度	物 质 量
名 称	米	公斤	秒	安培	开	摩尔
符 号	m	kg	S	A	K	mol

表 1-2

物理量	面积	体积	密 度	速 度	力	压 力	能 量
名 称	平方米	立方米	每米 ³ 公斤数	每秒米	牛顿	每米 ² 牛顿数	焦耳
符 号	m ²	m ³	kg/m ³	m/s	N = kg m/s ²	N/m ²	J = Nm

表 1-3

1 埃(Å) = 10 ⁻¹⁰ 米	1 毫米汞柱 = 133.322 牛顿/米 ²
1 达因 = 10 ⁻⁵ 牛顿	1 尔格 = 10 ⁻⁷ 焦耳
1 大气压 = 101325 牛顿/米 ²	1 卡 = 4.1840 焦耳

根据这些关系, R 的数值可有

$$\begin{aligned}
 R &= 8.3143 \text{ 焦耳/度} \cdot \text{摩尔} \\
 &= 0.08206 \text{ 大气压} \cdot \text{升/度} \cdot \text{摩尔} \\
 &= 1.987 \text{ 卡/度} \cdot \text{摩尔}
 \end{aligned}$$

3. 混合理想气体定律

在生产和科研工作中遇到的气体体系往往是多组分的混合物。例如制氧过程中要液化的空气, 就是 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 Ar 等的混合气体。合成氨工业中会遇到 N_2 、 H_2 及 NH_3 的气体混合物。因此也就会提出这样的问题: 混合气体内各个组分对体系的某些性质(例如压力)的贡献有多大? 要回答这个问题可通过下面的实验来解决。如图 1-2 所示。

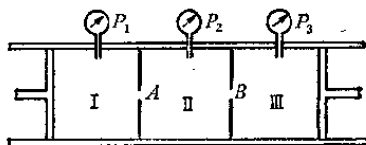


图 1-2

三个体积相同的部分 I II III, 其间有隔板, 板上留有可开闭的

小孔 A 和 B 。ⅠⅡⅢ 中分别装有三种不同的气体, 它们的压力分别为 $P_1 P_2 P_3$ 。容器Ⅰ和Ⅲ的两端为活塞, 整个气体容器处在恒温状态。打开 A 孔并将Ⅰ中气体压入Ⅱ中, 然后打开 B 孔并将Ⅲ中气体压入Ⅱ中。当容器Ⅱ中的压力稳定时, 测得混合后的气体总压力为 P 。依此方法改变混合前 P_1 、 P_2 、 P_3 的值, 测得混合后各次的总压 P 值, 发现有如下的规律

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

这个公式表明混合气体中的总压等于各组分单独占有同样体积时压力的总和。这就是道尔顿分压定律。

因为
$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

所以
$$P = P_1 + P_2 + P_3 = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \frac{n_3 RT}{V}$$

$$= (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V}$$

这里 n 是混合气体总的摩尔数。进一步可以看出

$$\frac{P_1}{P} = \frac{n_1 \frac{RT}{V}}{n \frac{RT}{V}} = \frac{n_1}{n} = X_1$$

X_1 就是第一种组分的摩尔分数。

以上的结果都是在恒温条件下, 各个组分占有同样的体积时, 其分压 P_i 之和为总压, 并且 $P_i = X_i P$

但是工业上常用各组分的体积百分数来表示混合气体的组成。这时各组分的体积是在恒温下, 把混合气体分离成各个单独组分, 并具有相同的压力(其值与总压相等)时所测得的体积。利用理想气体的公式 $V_i = \frac{n_i RT}{P}$, $V = n \frac{RT}{P}$

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = X_i,$$

由此可知各组分的体积分数也就是摩尔分数。同时进一步还可以看出

$$\begin{aligned} V &= n \frac{RT}{P} = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{P} = n_1 \frac{RT}{P} + n_2 \frac{RT}{P} + n_3 \frac{RT}{P} \\ &= V_1 + V_2 + V_3 \end{aligned}$$

这也称为分体积定律。

以上只是理想气体的一些宏观规律，下面将从微观角度对理想气体进行分析使认识不断深入。

§ 2. 气体分子运动学说

这学说的基本假定有两条。第一，物质由分子或原子组成。同一化学性质的物质其分子的大小、形状和作用是一样的。第二，气体分子作不规则的运动。根据这两条假定，结合理想气体的模型（即气体分子在碰撞时是完全弹性的，其能量和动量守恒；分子间无引力和斥力；分子的体积为零。）用简单的力学方法进行推理和计算，初步揭示了气体的一些宏观现象和其内部分子热运动的联系。使人们对自然现象有了更进一步的认识。并为学习统计热力学作些准备。下面我们就讨论气体的一个基本性质——压力问题。

气体的压力是指气体作用在单位面积上的力，或者说是在单位时间内撞击在单位表面上的分子所发生的动量的变化。

$$P = \frac{f \text{ (力)}}{s \text{ (面积)}} = \frac{m \frac{dv}{dt}}{s} = \frac{1}{s} \frac{d(mv)}{dt}$$

为了获得压力的公式必先求得器壁附近一单位体积内某一方向间

隔范围中的分子数目，这些分子碰撞器壁发生动量改变造成作用于器壁之力。然后把所有分子的作用力加和起来就构成了作用于器壁的压力了。其具体步骤如下：

设器壁某处 A 点附近有一立方厘米空间，内有 ν 个分子，其中具有 v_1 速度者有 ν_1 个。今以 $\nu_1 \theta_\phi$ 代表其中运动方向在 θ 与 $\theta + d\theta$ ， ϕ 与 $\phi + d\phi$ 这一方向间隔内的分子数目。根据分子运动在各个方向机会均等原则， $\nu_1 \theta_\phi$ 与 ν_1 之比应等于此方向间隔所对应的面积与一球面积之比。

间隔所对应的面积应为图 1-3 中有阴影的面积。它等于 $(R \cdot d\theta)(R \sin \theta \cdot d\phi)$ 。所以

$$\frac{\nu_1 \theta_\phi}{\nu_1} = \frac{R^2 \sin \theta d\theta d\phi}{4\pi R^2} = \frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi$$

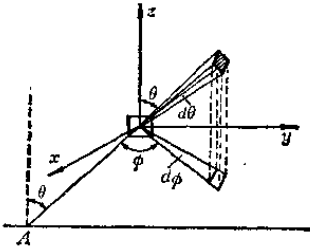


图 1-3

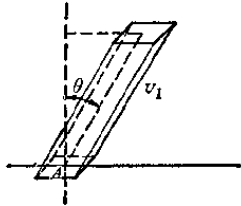


图 1-4

在上述方向间隔内的分子每秒内达到 A 处单位面积上的分子数目，即包含在斜方柱体之内（见图 1-4），其数值应为

$\nu_1 \theta_\phi \times$ 斜方柱体的体积 $= \nu_1 \theta_\phi \times$ 斜方柱体长度 $\times$ 垂直于长度的截面积 $= \nu_1 \theta_\phi \cdot v_1 \cdot \cos \theta = \frac{\nu_1}{4\pi} v_1 \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi$

每一分子的碰撞所给予器壁之动量是 $2mv_1 \cos \theta$ ，因此每秒钟在此方向间隔内向 A 点单位面积上进行碰撞所给予的动量为

$$\begin{aligned}
 dP_1 &= 2mv_1 \cos \theta \cdot \frac{v_1}{4\pi} v_1 \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \\
 &= \frac{v_1}{2\pi} m v_1^2 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi
 \end{aligned} \quad (1-2)$$

若是对 θ 和 ϕ 进行积分 ($\theta: 0 \rightarrow \pi/2$; $\phi: 0 \rightarrow 2\pi$) 也就是把速度为 v_1 , 方向是向着器壁分子在器壁上所产生的平均压力求了出来

$$\begin{aligned}
 \bar{P}_1 &= \frac{v_1}{2\pi} m v_1^2 \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
 &= \frac{v_1}{2\pi} m v_1^2 \left[-\frac{\cos^3 \theta}{3} \right]_0^{\pi/2} (2\pi) = \frac{1}{3} v_1 m v_1^2
 \end{aligned} \quad (1-3)$$

同样的方法, 可以求出速度为 $v_2, v_3, \dots$ 的分子所产生的平均压力

$$\bar{P}_2 = \frac{1}{3} v_2 m v_2^2, \quad \bar{P}_3 = \frac{1}{3} v_3 m v_3^2, \dots$$

因此大量气体分子在宏观上总的压力

$$P = \sum_i P_i = \frac{1}{3} m (v_1 v_1^2 + v_2 v_2^2 + \dots)$$

以 $\overline{v^2}$ 代表分子速度平方的平均值

$$\overline{v^2} = \frac{1}{v} (v_1 v_1^2 + v_2 v_2^2 + \dots)$$

则

$$P = \frac{1}{3} v n \overline{v^2} \quad (1-4)$$

由于 vm 是气体的密度(ρ)所以

$$P = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} \quad (1-5)$$

上式中的 P 是大量分子与器壁碰撞所产生的总的效应, $\overline{v^2}$ 也是一个微观量的统计平均值。众多的微观量是不易测定的, 但 P 和 V 是可以直接测量的, 所以可以建立起一个微观量和宏观量的联系公式。

设有一摩尔气体,应用(1-4)公式

$$P\tilde{V} = \frac{1}{3} \nu \tilde{V} m \overline{v^2} = \frac{1}{3} N_0 m \overline{v^2}$$

因为 $P\tilde{V} = RT$, 所以

$$RT = \frac{1}{3} N_0 m \overline{v^2} = \frac{2}{3} N_0 \left(\frac{m \overline{v^2}}{2} \right) = \frac{2}{3} N_0 \bar{\epsilon} = \frac{2}{3} \bar{E}$$

这里 N_0 为阿佛加德罗常数, $\bar{E}$ 是一摩尔气体的平均动能。由此也可得出

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT \quad (1-6)$$

这说明气体分子的平均动能只是温度的函数。可以看出, 由于分子的无规则的平动, 其能量是在三个平动自由度上平均分配的, 每一个自由度有 $\frac{1}{2} RT$ 。

气体的压力与温度只是个宏观的统计概念, 它是大量分子集合体所表现出的一个总的效应。对一个分子来说它的压力和温度是多少是没有意义的, 尽管在讨论时可以写出一个分子的平均动能

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \text{ 来。}$$

§ 3. 气体分子速率分布和能量分布

1. 气体分子速率分布定律

气体分子在容器内作高速不规则的运动, 分子由于不断地碰撞而改变其速率。我们不能知道某一速率的分子究竟有多少, 但是我们可以确定在 v 到 $v + dv$ 间隔内的分子数目。1859 年麦克斯威尔首先解决了这个问题得出了速率分布的公式

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (1-7)$$