

物理化学

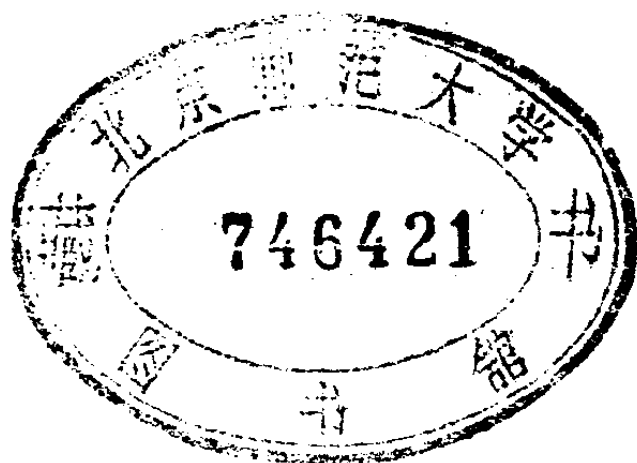
华南师范学院江琳才主编

人民教育出版社

物理化学

华南师范学院江琳才主编

JY11/53/24



人民教育出版社

内 容 提 要

本书共分八章。计有 1, 化学反应的热效应 2, 化学反应的方向和限度 3, 化学反应的速度 4, 相律和相图 5, 电解质溶液 6, 原电池 7, 电解 8, 胶体。该书每章均有学习要求和总结, 供师范专科学校使用。

物 理 化 学

华南师范学院江琳才主编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

潜江县印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 14 字数 335,000

1980 年 5 月第 1 版 1980 年 11 月湖北第 1 次印刷

印数 00,001—19,000

书号 13012·0469 定价 1.05 元

编 者 的 话

本书是在我院化学系过去几年三年制学生使用的《物理化学》教材的基础上,根据教育部制订的师专教学计划修改而成的,教学时数约需 80 学时。在取材上,本书注意精选内容,并突出重点,侧重介绍最基本的原理和知识,也适当反映某些新成就。在叙述方法上,注意加强物理意义的阐述,适当删减数学推导和论证,并力图联系实际,多举例题,简明易懂。本书第 1、2、3 章是化学反应原理,即关于反应热效应、反应方向和限度、反应速度和机理的知识;第 4 章是相平衡原理;第 5、6、7 章是电化学原理;第 8 章是胶体化学原理。每章开头有学习要求,章末有总结、复习思考题和习题。个别打有星号的内容,供参考。

本书由江琳才主编,参加编写工作的有蒋雄、黄炳灯,插图由谭德隆绘制。

北京师范大学、南京师范学院、河北师范大学、海南师专、温州师专、哈尔滨师专、西安师专、云南省教育局、辽宁省教育局、以及其他兄弟院校的同志参加了审稿,提出许多宝贵意见;北京师大化学系胡志彬教授对编写工作曾给予多方面的指导,编者对此表示衷心感谢。限于我们的水平,本书还存在不少缺点、错误,期望同志们指正。

编 者

一九七九年十二月

目 录

绪论	1
第一章 化学反应的热效应	5
§ 1-1 化学反应热效应的意义及表示法	5
§ 1-2 反应总热量守恒定律	8
§ 1-3 热力学第一定律、内能和焓	10
1 能量守恒和转化定律的发现	10
2 几个基本概念	11
3 热力学第一定律的数学表示式	18
4 内能	20
5 理想气体的内能	25
6 焓	27
§ 1-4 化学反应热效应的计算方法	30
1 利用热化学方程式计算热效应	32
2 从生成热计算热效应	34
3 从燃烧热计算热效应	36
4 从键能计算热效应	38
5 溶液中离子反应热效应的计算	41
§ 1-5 热效应与温度的关系	45
复习思考题	53
习题	54
第二章 化学反应的方向和限度	57
§ 2-1 化学平衡的意义及其表示法	58
1 化学平衡的特征	59
2 平衡常数表示法	60
3 从平衡常数计算平衡组成	64
§ 2-2 热力学第二定律、熵	69
1 不可逆过程	69
2 可逆过程和最大功	71
3 熵	76
§ 2-3 自由能和功函	91
1 自由能的引出	91
2 自由能的计算和过程的方向	93
3 功函	102

§ 2-4 从自由能计算平衡常数	104
§ 2-5 平衡常数与温度的关系	111
复习思考题	121
习题	124
第三章 化学反应的速度	127
§ 3-1 反应速度的意义及其表示法	128
§ 3-2 浓度对反应速度的影响	132
1 速度方程式、基元反应、反应级数和反应分子数	132
2 一级反应	138
3 二级反应	144
4 可逆反应	147
§ 3-3 温度对反应速度的影响	149
§ 3-4 反应速度理论	154
1 碰撞理论	155
2 过渡状态理论	160
* § 3-5 反应速度与分子结构	166
1 键能变化和活化能	166
2 空间障碍和比速度	168
3 分子轨道对称性守恒原理	169
§ 3-6 催化剂对反应速度的影响	175
1 催化作用的特征	175
2 均相催化作用	179
3 多相催化作用、吸附	184
4 酶催化作用	196
§ 3-7 链反应	198
1 直链反应	198
2 支链反应	202
§ 3-8 光化反应	205
1 光化当量定律及量子效率	205
2 光分解反应	209
3 光合作用	210
4 大气中的光化反应	212
5 激光化学反应	215
复习思考题	218
习题	219
第四章 相律和相图	223

§ 4-1 水的相图、克-克方程式	223
§ 4-2 相律	231
§ 4-3 完全互溶的双液系、精馏原理	235
1 完全互溶的双液系	236
2 精馏原理	243
§ 4-4 部分互溶的双液系	246
1 部分互溶的三种双液系	246
2 杠杆规则	248
3 萃取原理	250
§ 4-5 互不相溶的双液系	251
§ 4-6 简单低共熔混合物	253
1 蔗糖-水体系的相图	253
2 铋-铅体系的相图	258
§ 4-7 生成化合物的二组分体系	260
1 生成稳定化合物的体系	260
2 生成不稳定化合物的体系	261
复习思考题	263
习题	266
第五章 电解质溶液	270
§ 5-1 电解质溶液的电导	271
1 溶液导电性能的表达法	271
2 溶液导电性能的测定方法	273
§ 5-2 电导与离子的浓度	275
1 比电导和浓度的关系	275
2 当量电导和浓度的关系	276
§ 5-3 电导与离子的运动	278
1 离子独立运动定律, 弱电解质 Λ_0 的求法	278
2 离子电导与离子的淌度	280
3 离子迁移数	283
§ 5-4 电导测定的应用	285
1 弱电解质的电离度和电离常数的测定	285
2 难溶盐类溶解度的测定	286
3 电导滴定	287
§ 5-5 电解质溶液理论简介	288
1 电离学说	288
2 离子间相互作用的理论	289

3 离子的水化作用	296
复习思考题	302
习题	302
第六章 原电池	304
§ 6-1 原电池及其表示法	304
§ 6-2 原电池电动势的来源及电动势和浓度的关系	308
1 电池电动势的来源	308
2 电池电动势和溶液浓度的关系	311
§ 6-3 电极电位及电极种类	314
1 电极电位	314
2 电极种类	319
§ 6-4 原电池电动势的测定及其计算	322
1 电动势的测定	322
2 电动势的计算	324
§ 6-5 原电池电动势的应用	326
1 计算热力学函数 ΔG 、 ΔH 和 ΔS	326
2 计算平衡常数	331
3 测量溶液的 pH	334
4 电位滴定	337
§ 6-6 化学电源	337
1 锌锰干电池	339
2 铅蓄电池	340
3 银锌蓄电池	342
4 燃料电池	343
复习思考题	346
习题	348
第七章 电解	351
§ 7-1 电解定律	352
§ 7-2 分解电压	354
§ 7-3 电解时的极化作用	357
1 极化现象的表示方法和过电位	357
2 极化的测定方法	359
3 极化现象的原因	361
4 影响电化学极化的因素	367
§ 7-4 电解反应的次序和析出电位	369
1 离子的析出电位	369

2 两种离子的共同析出·····	372
§ 7-5 电解的工业应用·····	374
1 电解精炼·····	374
2 电合成·····	374
3 电镀·····	376
§ 7-6 金属腐蚀·····	380
1 金属腐蚀的电化学原因·····	380
2 影响腐蚀速度的因素·····	381
3 金属保护·····	383
复习思考题·····	387
习题·····	387
第八章 胶体 ·····	389
§ 8-1 概述·····	389
§ 8-2 胶体体系的光学性质·····	393
§ 8-3 胶体体系的动力学性质·····	395
1 布朗运动与扩散·····	395
2 沉降平衡·····	397
3 沉降速度·····	398
§ 8-4 胶体体系的电学性质和稳定性·····	400
1 电泳和电渗·····	401
2 胶粒带电的原因·····	402
3 胶团结构·····	404
4 电动电位和溶胶的稳定性·····	406
5 溶胶的聚沉·····	409
§ 8-5 高分子化合物溶液·····	413
§ 8-6 表面活性物质·····	417
§ 8-7 乳浊液·····	424
复习思考题·····	428
习题·····	428
附录 ·····	430
1 国际单位制(SI)·····	430
2 某些物理化学常数·····	431
3 某些转换因子·····	431
4 某些元素单质和化合物的热力学数据·····	431

绪 论

一

“每一门科学都是分析某一个别的运动形式或一系列互相关联和互相转化的运动形式的”。(《自然辩证法》人民出版社 1971 年版。第 227 页)物理化学就是根据物理现象和化学现象之间的互相关联和互相转化来研究物质变化规律的科学。化学反应常常伴随着物理效应,例如氢气和氧气化合成水的反应,会发热、发光、体积缩小等;相反,温度、压力、浓度、外界能源(如光能、电能、辐射能)等物理因素却又能影响化学反应,如温度升高可使爆鸣气爆炸。可见,化学变化和物理变化是互相渗透、互相影响的。物理化学正是根据这一研究领域所具有的特殊矛盾性而建立起来的一门科学。

一般来说,物理化学包括三方面的内容:第一是化学热力学,它研究化学反应进行时的能量转换关系、反应的方向和限度;第二是化学动力学,它研究化学反应速度和反应机理;第三是结构化学,它研究物质结构与性质的关系。这本书是简明教材,只介绍第一、二部分的最基本的原理和知识,它们是:

1. 化学反应原理,研究化学反应的热效应、方向、限度、及其速度和反应机理。包括化学热力学和化学动力学的基础知识。
2. 相平衡,学习相律和相图的基础知识。
3. 电化学,讨论电能和化学能互相转变的规律及其应用,学习电解质溶液、电池和电解的知识。
4. 胶体,介绍胶体系统的特性。

物理化学的规律来自生产及科学实验的实践。反过来它又能指导实践,例如探寻新材料的合成途径、化工生产条件的选择、反应器的设计、生产过程的管理等。学好物理化学知识,可以更好地为祖国四个现代化的建设事业服务。

物理化学的内容和无机、有机、分析化学等课程有着紧密的联系,一方面物理化学的学习和研究需要这些课程提供的基本知识和实验方法,另一方面,各种无机物及有机物的结构和性质,各种化学反应的研究,溶液和电化学反应理论,许多分析方法所依据的原理,都关及物理化学规律,都需要从物理化学的角度去进行分析和阐述,因此,这些课程正在相互贯通和相互渗透。学好物理化学会帮助我们加深对无机、有机、分析化学等课程的理解。

在中学化学教学中,有许多内容涉及物理化学,如物质结构、化学平衡、反应速度、氧化还原、溶液理论等。因此,学好物理化学将有助于中学化学教师加深对教材的理解,提高教学质量。

物理化学研究化学反应的一般规律,通过它的学习可以帮助我们理解辩证唯物主义的基本规律,学习化学运动的辩证法。

二

生产实践和科学实验是物理化学理论的唯一来源。许多物理化学规律是从实验所得到的大量数据中总结出来的,物理化学的各种模型和假设是根据一定的现实原型提出来的,所有物理化学原理都需要在实践中受到检验和发展,因此,物理化学的研究方法最主要的就是实验的方法。

为了对客观现象进行广泛而又精确的观察和测量,物理化学采用的具体实验方法是多种多样的,除了常用的化学分析方法外,还广泛应用物理学方法,如热学(量热法)、光学(光谱、折射率、旋光度测量等)、电学(电位、电流、电导、电容的测量等)、磁学(磁化

率、核磁共振的测量等)、以及压力、体积、密度的测量等。物理方法的特点是在测定时一般都不会破坏化学反应体系本身,因而可以在化学反应进行的同时不断跟踪反应的变化和发展情况。

在收集到充分的实验数据以后,就要对它进行分析、综合、归纳、演绎、判断、推理,以抽象出规律性的东西来。在这方面,物理化学中采用的研究方法,大致又分两类。一类是宏观的归纳法,将大量数据进行分析、综合,从而造成概念和理论,由此得到的一般规律属于宏观理论。例如热力学的两大定律就是总结人类数百万年来在地球上生活和实践的经验概括出来的。宏观理论比较严密、准确、可靠,在物理化学中占着重要地位,但它不能说明实验现象的微观内幕。为了从分子、原子、电子等微观粒子的水平上去认识现象的物理图景,就需要有微观理论,于是出现了另一类方法、即微观演绎法。人们根据已知的事实和知识,提出某种假想的模型,去模拟客观事物的结构和行为,由模型的特性和变化规律,作出演绎、推论,进行数学处理,提出假设或理论,由此得到的规律属于微观理论。例如气体分子运动论、强电解质溶液理论、反应速度理论等,都是用这种方法发展出来的。

以上两种方法是相互联系、相互补充的,没有对个别事物的认识、谈不上一般原理的总结,而没有一般原理的指导,也不可能深刻认识个别事物、现代科学的发展,使人们掌握了愈来愈先进的研究工具和方法,如电子显微镜、电子计算机、激光、X射线分析、色谱、质谱、光电子能谱法等,使我们对物质微观世界的认识提高到了新水平,人们对许多宏观现象和规律,已开始有了微观本质的了解,宏观和微观的结合已成为现代物理化学发展的趋势。

学生在学习物理化学时要着重掌握基本概念和原理,注意问题提出的根据,解决问题的途径,所得结论的应用条件;要善于开

动机器,勤于思考,多做练习,着重培养独立思考问题和解决问题的能力;每章学习开始时,要注意本章主要内容、学习要求,明确重点,学习结束时,要注意归纳总结;要做好实验,认真观察,写好实验报告,把理论学习和实验结合起来。

第一章 化学反应的热效应

学习要求:

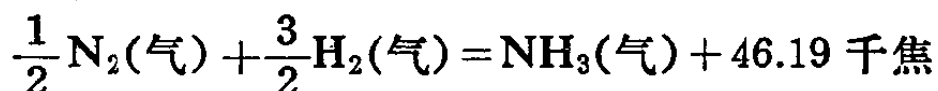
1. 准确理解体系、环境、过程、状态函数等基本概念。
2. 掌握热力学第一定律。
3. 懂得热、功、内能、焓等重要概念及其有关计算。
4. 掌握化学反应热效应的各种计算方法。
5. 会计算不同温度下的热效应。

§1-1 化学反应热效应的意义及表示法

人类所使用的能量,大部分来源于化学能。工业、农业、交通运输业,处处都在大量使用煤和石油,我们的日常生活天天需要燃烧煤、柴、炭、草,就连我们自己的身体,也是靠淀粉、脂肪、蛋白质等的氧化反应的化学能来维持生命现象。而化学能在不同的条件下可以转变成不同的能量形式,如热能、电能、光能等,其中尤以热能最为普遍,所以,本章专门讨论化学反应的热效应。

化学反应都是化合和分解的矛盾的运动,在运动过程中,原有化学键破坏了,并生成新的化学键,原子组合的方式发生了改变,电子和核之间、电子和电子间的能量关系也不同了。因此,化学反应过程总是伴随着能量的变化,在一般条件下,它是以热效应的形式表现出来,有的放热,叫放热反应,有的吸热,叫吸热反应。所谓化学反应的热效应,就是指反应过程中吸收或放出的热量,指定的条件是反应前后产物和反应物的温度相同,并且反应过程中只有体积膨胀所作的功。

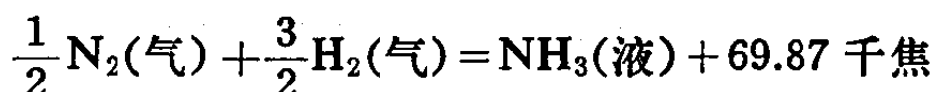
化学反应的热效应一般用热化学方程式来表示。例如：已知合成氨反应，每生成一摩尔 NH_3 ，放热 46.19 千焦，可写成：



在写热化学方程式时必须注意下述几点：

1. 注明温度和压力的条件，一般在不注明的情况下是指标准状态，即 1 大气压、 25°C ，这种热效应称为标准热效应。

2. 注明参加反应的物质的聚集状态，如固、液、气。因为聚集状态不同时，热效应的数值也不相同，如：



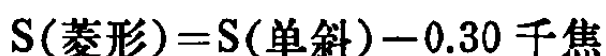
$\text{H}_2(\text{气}) + \text{I}_2(\text{固}) = 2\text{HI}(\text{气}) - 51.88 \text{ 千焦}$ ，这是吸热反应。

$\text{H}_2(\text{气}) + \text{I}_2(\text{气}) = 2\text{HI}(\text{气}) + 10.44 \text{ 千焦}$ ，这是放热反应。

3. 对于能生成不同的同素异性体的单质，则必须注明其晶形，如



两种热效应的差值正是晶形转变过程的热效应：



4. 在涉及溶液中的反应时要注明溶液的浓度，如果指大量水存在的溶液，则用 aq 表示，这表明该溶液进一步稀释时，不再有热效应。如：



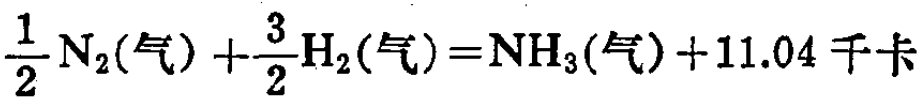
5. 热化学方程式只表示能量平衡的关系，如合成氨的热化学方程式只表明在 25°C 、1 大气压的条件下，每生成 1 摩尔气态氨，即放出 46.19 千焦热量；它并不意味着：把 0.5 摩尔 N_2 和 1.5 克摩尔 H_2 放在一起，便有 46.19 千焦热放出。

6. 化学反应热效应和进行反应的物质数量有关, 因此, 对于同一化学反应, 由于反应式的写法不同, 写在方程式里的热效应的数值也有所不同, 如合成氨反应又可表示为:



因为, 在这里反应产物是 2 摩尔 NH_3 , 所以热效应就应该增为两倍。

7. 反应热效应可以用不同的单位来表示, 如卡、焦耳等。为什么呢? 因为能量是物质运动的表现, 而物质运动的形式是可以互相转化的, 由于运动的形式不同, 能量的表现形式也不相同, 如电能、热能、机械能等。1842 年, 焦耳通过实验准确地测定了热和功之间的当量关系: 1 卡 = 4.184 焦耳。所以, 合成氨反应的热化学方程式也可写为:



各种能量单位可以互相换算, 换算关系如表 1-1。

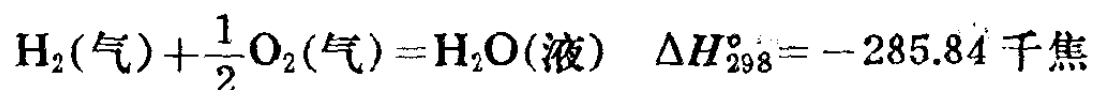
表 1-1 各种能量单位的换算关系

单 位 \ 换 算 单 位	尔 格	焦 耳	升·大气压	卡
尔 格	1	10^{-7}	9.869×10^{-10}	2.390×10^{-3}
焦 耳	10^7	1	9.869×10^{-3}	0.2390
升·大气压	1.013×10^9	1.013×10^2	1	24.22
卡	4.184×10^7	4.184	4.129×10^{-2}	1

在上述热化学方程式的写法中, 把放热记为正, 吸热记为负。在物理化学中, 更常用符号 ΔH 来表示等压条件下进行反应过程的热效应, 并规定放热反应 ΔH 记为负值, 吸热反应 ΔH 记为正值。请注意: 这套符号规定和热化学方程式中采用的符号规定恰

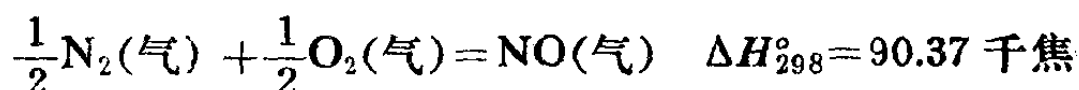
巧相反。

例如, 氢气燃烧的放热反应表示为:



这表明: 在 25°C、1 大气压条件下, 每生成 1 摩尔液态水放热 285.84 千焦。

对于生成 NO 的吸热反应, 则表示为



这就是说: 在 25°C、1 大气压的条件下, 每生成 1 摩尔气态 NO, 吸热 90.37 千焦。

§1-2 反应总热量守恒定律

有人曾进行这样的实验: 把一摩尔 NH_3 、一摩尔 HCl 和大量的水(aq)混合反应成一摩尔 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$, 并测量它的热效应。他用两种方法实现这一过程:

1. 使气体 HCl 和 NH_3 先反应, 生成固体 NH_4Cl , 再把固体 NH_4Cl 溶在水里, 生成 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$, 即:



把这两步综合起来, 就是:



2. 使气体 HCl 和 NH_3 分别溶在水里, 然后再反应生成 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$, 即:

