

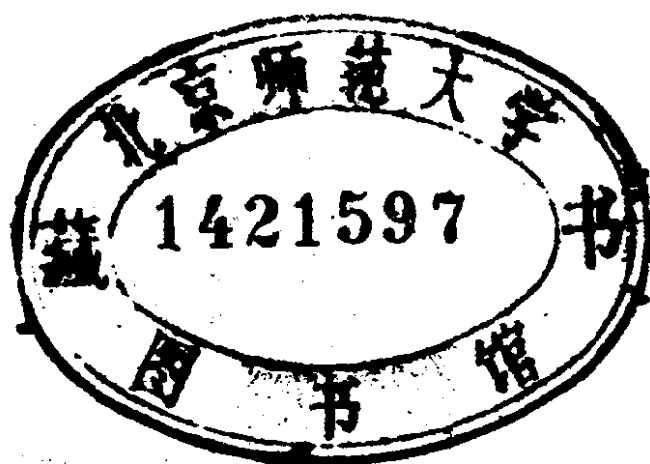
物理化学概念 在中学化学中的运用

山东教育出版社

物理化学概念 在中学化学中的运用

陈宝吉 殷宝忠 编

Ty1/212/20



山东教育出版社

一九八六年·济南

**物理化学概念
在中学化学中的运用**

陈宝吉 殷宝忠 编

山东教育出版社出版

《济南经九路胜利大街》

山东省新华书店发行 山东新华印刷厂德州厂印刷

*

787×1092毫米32开本 11.25印张 1插页 239千字

1986年10月第1版 1986年10月第1次印刷

印数 1—4,750

书号 7275·577 定价 1.65 元

前 言

“物理化学”又称理论化学，它是化学学科的理论基础。在中学化学教材中，有许多内容涉及到“物理化学”方面的知识。能正确地理解和运用“物理化学”中的有关概念、理论、定理、定律、方法等，就可以高屋建瓴地解决中学化学教学中的一些具体问题。为此，我们编写了《物理化学概念在中学化学中的运用》一书。

本书共分九章，每章分“基本理论与概念”和“运用举例”两部分。在“基本理论与概念”部分里，系统简要地介绍了与中学化学密切相关的“物理化学”知识；在“运用举例”部分里，列举了在中学化学教学中经常遇到的一些具体问题，并详细介绍了运用“物理化学”知识解决这些问题的思路、方法和步骤。

本书供中学化学教师、高师化学系师生在教学和学习中参考；亦可供高中学生课外阅读，以开阔视野，巩固和加深所学的化学知识。

在编写时，我们参阅了本书末所列的参考资料，对这些资料的作者致以深切的谢意。

由于我们的水平所限，本书可能有不少缺点、错误，恳请读者给予批评指正。

编 者

一九八六年三月

目 录

前 言

第一章 气态	(1)
〔基本理论与概念〕	(1)
〔运用举例〕	(7)
第二章 化学反应的热效应	(23)
〔基本理论与概念〕	(23)
〔运用举例〕	(36)
第三章 化学反应的方向和限度	(44)
〔基本理论与概念〕	(44)
〔运用举例〕	(61)
第四章 化学反应速度	(67)
〔基本理论与概念〕	(67)
〔运用举例〕	(91)
第五章 相平衡	(107)
〔基本理论与概念〕	(107)
〔运用举例〕	(131)
第六章 表面现象	(151)
〔基本理论与概念〕	(151)
〔运用举例〕	(173)
第七章 电化学	(188)
〔基本理论与概念〕	(188)
〔运用举例〕	(200)

第八章 原子结构.....	(212)
〔基本理论与概念〕.....	(212)
〔运用举例〕.....	(232)
第九章 晶体构造几何理论.....	(245)
〔基本理论与概念〕.....	(245)
〔运用举例〕.....	(267)
主要参考资料.....	(287)
附表I 国际原子量表.....	(288)
附表II 某些物理常数.....	(291)
附表III 某些物质的标准生成热、标准熵、标准生成 自由能和热容.....	(292)
附表IV 某些有机化合物的标准燃烧热.....	(335)
附表V 标准电极电位 (25°C)	(338)
附表VI 一些常见的键的键能.....	(353)
附表VII 原子半径表.....	(355)

第一章 气 态

【基本理论与概念】

一、理想气体的概念

根据实验，各种气体在低压和高温的条件下都表现出如下的共性：

1. 气体分子间的相互作用力很小，一般可忽略不计；
2. 气体分子本身的体积同气体的体积（即容器的体积）相比，小到可以忽略的程度。

为了研究问题的方便，人们把凡是符合上面两点共性的气体称为理想气体。

二、理想气体定律

理想气体定律是一个用来描述气体的压力、体积、气体的物质的量、温度等四个基本性质之间关系的方程式：

$$PV = nRT \text{ 或 } PV = \frac{W}{M}RT \quad (1-1)$$

式中 n 为气体的物质的量， P 为气体的平均压强， V 为 n 摩尔气体占有的体积， M 为气体的摩尔质量， W 为气体质量， R 为气体常数， T 为热力学温度。

在不同的条件下，理想气体定律有以下几种表达形式：

1. 在温度不变时，一定量气体的体积与其压力成反比。即当 n 与 T 不变时，则

$$PV = nRT = K_1$$

$$PV = K_1 \quad (1-2)$$

2. 压力一定时，一定量气体的体积与热力学温度成正比。即当 n 、 P 不变时，则

$$PV = nRT \quad \frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = K_2$$

$$\frac{V}{T} = K_2 \quad (1-3)$$

3. 在一定的温度和一定的压力下，气体的体积与其物质的量成正比。即，当气体A、B（A、B可为同种，亦可为异种）的温度、压强相同（ $T_1 = T_2$ ， $P_1 = P_2$ ）时，则

$$\begin{cases} P_1 V_1 = n_1 R T_1 & (1) \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_2 V_2 = n_2 R T_2 & (2) \end{cases}$$

(1) + (2) 得

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (1-4)$$

4. 在一定的温度下，一定的容积中，气体的压力与其物质的量成正比。即，当气体A、B（A、B可为同种，亦可为异种）的温度、体积相同（ $T_1 = T_2$ ， $V_1 = V_2$ ）时，则

$$\begin{cases} P_1 V_1 = n_1 R T_1 & (1) \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_2 V_2 = n_2 R T_2 & (2) \end{cases}$$

(1) ÷ (2) 得

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (1-5)$$

5. 一定量的气体, 处于两种状态, 即温度、压强、体积均不相等时, 则

$$P_1 V_1 = n R T_1 \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = n R$$

$$P_2 V_2 = n R T_2 \quad \frac{P_2 V_2}{T_2} = n R$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (1-6)$$

三、气体常数R

1. R的计算

根据理想气体状态方程式: $PV = nRT$,

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

如果得到一定量的理想气体 (n) 在多种状态下的 P 、 V 、 T 值, 然后代入上列方程式来计算 R , R 应为定值, 因为它的大小与 P 、 V 、 T 的数值以及气体的种类无关。理想气体实际上是不存在的, 但在低压、高温状态下的实际气体接近于理想气体。我们在低压、高温状态下测定出实际气体的 P 、 V 、 T 等数据, 通过计算就可获得较精确的 R 值。由于在低压、高温条件下进行这种操作, 技术上要求较高, 因而常采用外推法先求出压力接近于零时的 PV 值, 然后再根据公式 $PV = nRT$, 求得压力接近于零时的 R 值。

具体方法如下:

如图 1—1 所示, 在 273.15K 时, 对 1 摩尔 Ne 、 O_2 和 CO_2 进行实验, 求出不同压力下的 PV 值, 然后外推到压力

等于零，求得PV等于22.414大气压·升，则

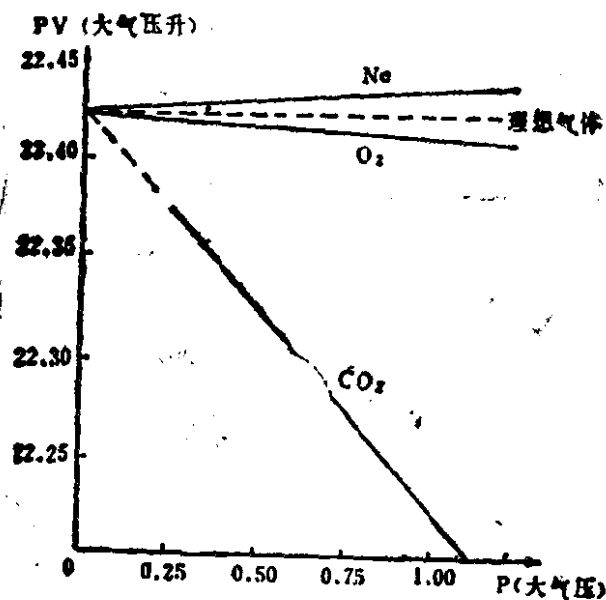


图 1—1

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{22.414}{1 \times 273.15} = 0.08205 \text{ (大气压} \cdot \text{升/摩尔} \cdot \text{K)}$$

2. R的单位

$R = \frac{PV}{nT}$, 其中n的单位一般是摩尔, T的单位一般是热力学温度 (K); 而P、V可用不同的单位。因而, R的单位和数值取决于P和V的单位。现以如下实验事实为例, 用不同的P、V单位, 来计算R的数值:

在 0 °C 与 1 大气压下, 1 摩尔气体的体积为 22.414 升。

(1) 应用国际单位

$$T = 273.15\text{K} \quad n = 1\text{摩尔}$$

$$P = 101325 \text{ 牛顿/米}^2, \quad V = \frac{22.414}{1000} \text{ (米}^3\text{)}$$

$$R = \frac{101325 \times 22.414 / 1000}{1 \times 273.15} = 8.314 \text{ 焦耳/摩尔} \cdot \text{K}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad T &= 273.15\text{K} & n &= 1 \text{ 摩尔} \\ P &= 1 \text{ 大气压} & V &= 22.414 \text{ 升} \end{aligned}$$

$$R = \frac{1 \times 22.414}{1 \times 273.15} = 0.082057 \text{ 大气压} \cdot \text{升/摩尔} \cdot \text{K}$$

$$\begin{aligned} (3) \quad T &= 273.15\text{K} & n &= 1 \text{ 摩尔} \\ P &= 1.01325 \times 10^6 \text{ 达因/厘米}^2 & V &= 22414 \text{ 厘米}^3 \end{aligned}$$

$$R = \frac{1.01325 \times 10^6 \times 22414}{1 \times 273.15}$$

$$= 8.3145 \times 10^7 \text{ 达因} \cdot \text{厘米/摩尔} \cdot \text{K}$$

$$= 8.314 \times 10^7 \text{ 尔格/摩尔} \cdot \text{K} = 8.314 \text{ 焦耳/摩尔} \cdot \text{K}$$

$$= 1.9872 \text{ 卡/摩尔} \cdot \text{K}$$

注: $1 \text{ 尔格} = 1 \text{ 达因} \cdot \text{厘米}$ $1 \text{ 焦耳} = 10^7 \text{ 尔格}$
 $1 \text{ 卡} = 4.184 \text{ 焦耳}$

四、道尔顿分压定律

在气体混和物中, 混和气体的总压力, 等于各气体在同温度和同体积下单独存在时的压力之和。即:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

$$= \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \frac{n_3 RT}{V} + \dots$$

$$= (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} \quad (1-7)$$

五、实际气体状态方程式

在低压和高温情况下，实际气体的行为与理想气体相近，因而可以用理想气体状态方程式来描述。但在高压和低温条件下，由于分子间距离的缩短和分子平均动能的降低，使得分子间的引力和分子本身的体积这两种因素不能忽略。在此情况下，如果用理想气体状态方程式来计算有关数值，所得结果同实际测得的就要发生较大偏差。为了准确地描述低温、高压下实际气体的性质，人们在长期的实践中研究出了一种能适用于实际气体的“压缩因子法”。

压缩因子法，是利用理想气体状态方程式的简单形式，把实际气体与理想气体之间的一切偏差归结到一个校正因子 Z 中去，形成如下的实际气体状态方程式：

$$PV = ZnRT \quad (1-8)$$

式中的校正因子 Z ，也叫压缩因子，其数值可以通过实验测得：先测定一定量的气体在指定温度和压力下的体积（ $V_{\text{实}}$ ），然后用理想气体状态方程式，算出在此温度和压力下的理想气体体积（ $V_{\text{理}}$ ）：

$$\frac{V_{\text{实}}}{V_{\text{理}}} = Z$$

按同样方法，测定不同温度和压力下的 Z 值，绘出一张该气体的压缩因子图。应用时，根据实际条件从图上查出 Z ，然后用 $PV = ZnRT$ 作相应的计算。对于不同的气体就要有不同的压缩因子图。显然，这是很麻烦的。后来，人们在实践中，找到了一张适用于各种气体的普遍化的压缩因子图。这种图的求法如下：

令气体的温度（ T ）、压强（ P ）、体积（ V ）分别除以临界温度（ T_c ）、临界压强（ P_c ）和临界体积（ V_c ），

所得之比值称为对比温度 θ ，对比压力 (π)、对比体积 (φ)。

$$\frac{P}{P_c} = \pi \quad \frac{T}{T_c} = \theta \quad \frac{V}{V_c} = \varphi$$

$$\text{即 } P = \pi P_c \quad T = \theta T_c \quad V = \varphi V_c$$

现取 1 摩尔实际气体为研究对象，将以上各式代入 $PV = ZnRT$ 得

$$\pi P_c \cdot \varphi V_c = ZR \theta T_c$$

$$\text{整理得 } Z = \frac{P_c V_c}{RT_c} \cdot \frac{\pi \varphi}{\theta}$$

由实验测得：一些气体在临界状态时的 $\frac{P_c V_c}{RT_c}$ 的值接近于常数。则：

$$Z = \text{常数} \cdot \frac{\pi \varphi}{\theta} \quad (1-9)$$

又由实验发现，一切气体在相同的对比温度和对比压力下，具有相同的对比体积。根据 (1—9) 式可知，处于相同对比状态下的不同气体，具有相同的压缩因子。这样，可求得一张适用于各种气体的普遍化压缩因子图 (图 1—2)。

【运用举例】

1. 关于理想气体定律在中学化学计算中的运用

理想气体可视为实际气体在压力很低时的极限情况。因此，理想气体定律对低压的实际气体完全适用。在中学化学

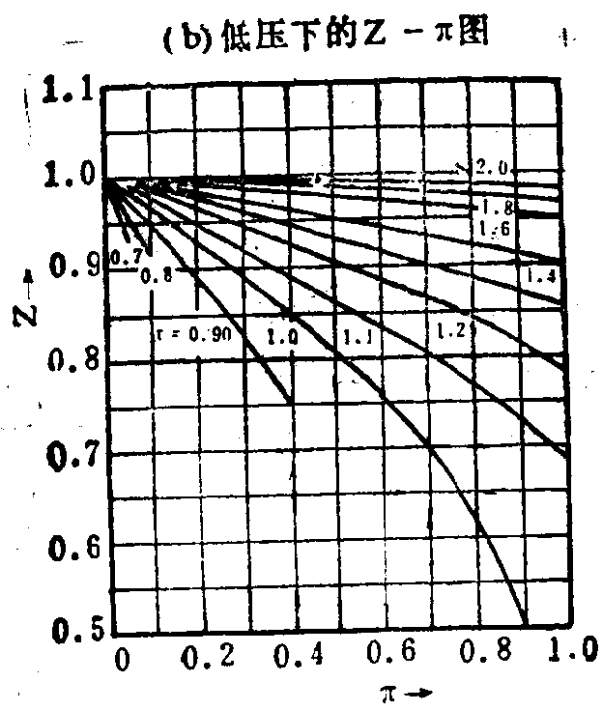
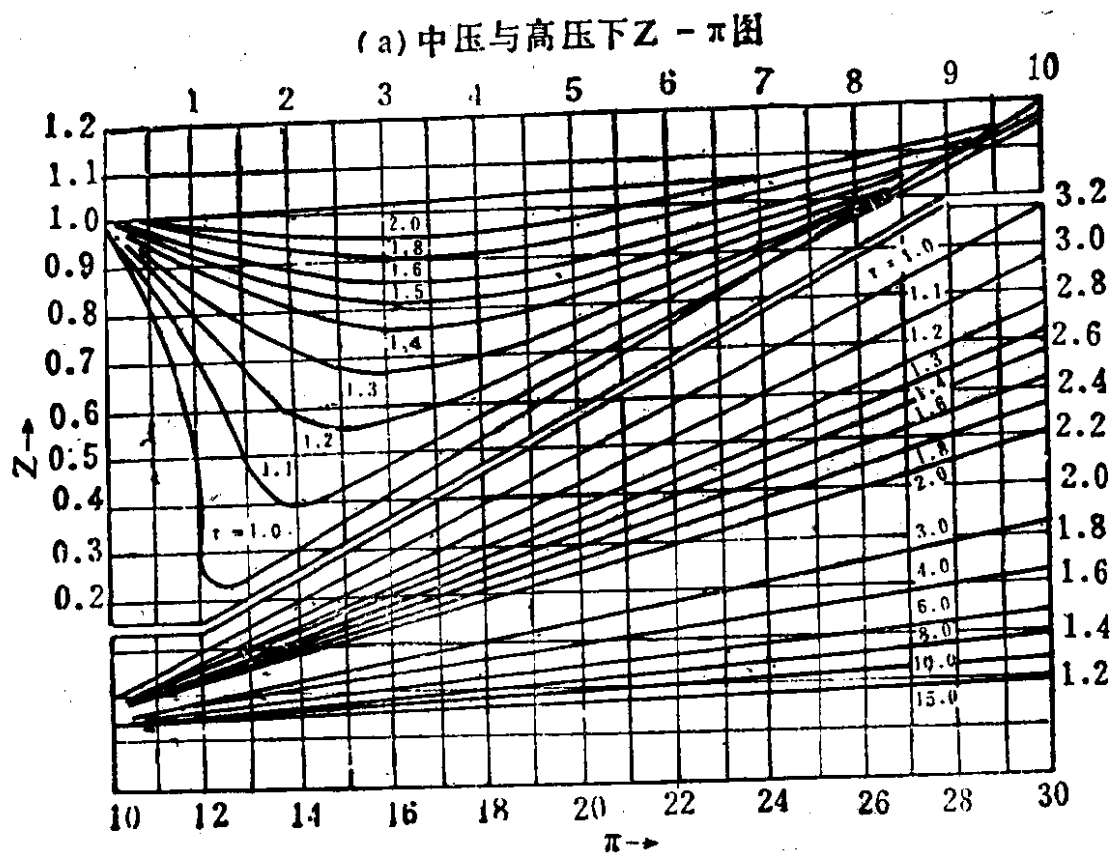


图 1—2 压缩因子曲线图

计算中, 运用理想气体定律进行计算较为广泛, 归纳起来有以下几种:

(1) 已知气体物质的量或质量, 计算在某一状态下所占的体积 (或已知某一状态下气体体积, 求气体物质的量或质量)。

根据 $PV = nRT$ 得

$$V = nRT/P = \frac{WRT}{MP}$$

或得: $n = \frac{PV}{RT}$

例1: 0.44克 CO_2 气体在 227°C 和 740mm 汞柱时占的体积多少升?

解: $W = 0.44$ 克 $T = 273 + 227 = 500\text{K}$ $M = 44$ 克/摩尔

$$R = 0.082 \text{ 升} \cdot \text{大气压} / \text{K} \cdot \text{摩尔} \quad P = \frac{740}{760} \text{ 大气压}$$

$$V = \frac{WRT}{MP} = \frac{0.44 \times 0.082 \times 500}{44 \times \frac{740}{760}} = 0.421 \text{ (升)}$$

答: 0.44克 CO_2 气体在 227°C 和 740mm 汞柱时占的体积为 0.421 升。

例2: PCl_5 是一种易挥发的白色固体, 受热气化并部分分解为 PCl_3 和 Cl_2 ,



现将一定质量的 PCl_5 装入 1 升真空密闭容器中, 加热到 227°C , 平衡时压强为 1.025 大气压, 这时由 PCl_5 部分分

解得到的 Cl_2 为0.781克。试求平衡状态时混和气体中各种气体的物质的量。

解：求平衡时混和气体中 PCl_5 、 PCl_3 、 Cl_2 的物质的量之和。

将 $P = 1.025$ 大气压, $T = 500^\circ\text{K}$ $V = 1$ 升 $R = 0.082$ 升
大气压/ $\text{K} \cdot \text{摩尔}$ 代入 $n = \frac{PV}{RT}$

$$n_{\text{总}} = \frac{1.025 \times 1}{0.082 \times 500} = 0.025 \text{ (摩尔)}$$

求平衡时混和气体中 PCl_5 、 PCl_3 、 Cl_2 的物质的量。

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{W_{\text{Cl}_2}}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{0.781}{71} = 0.011 \text{ (摩尔)}$$

由 $\text{PCl}_5 (\text{气}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{气}) + \text{Cl}_2 (\text{气})$ 可知: $n_{\text{PCl}_5} = n_{\text{Cl}_2} = 0.011$ 摩尔 则

$$\begin{aligned} n_{\text{PCl}_5} &= n_{\text{总}} - n_{\text{PCl}_3} - n_{\text{Cl}_2} \\ &= 0.025 - 0.011 - 0.011 \\ &= 0.003 \text{ (摩尔)} \end{aligned}$$

答：平衡时 PCl_5 为0.003摩尔, PCl_3 、 Cl_2 各为0.011摩尔。

例3：在高温下 $\text{C} (\text{固}) + \text{CO}_2 (\text{气}) \rightleftharpoons 2\text{CO} (\text{气})$ 形成平衡。在1大气压下，测得CO平衡体积如表：

现有1大气压 927°C 处于平衡状态时气体混和物100升，在1大气压下，温度降到 627°C 而处于平衡状态时，体积将变为多少？

解： 927°C 处于平衡时，

$$V_{\text{CO}} = 100 \text{ 升} \times 98\% = 98 \text{ 升}$$

$$V_{\text{CO}_2} = 2 \text{ 升}$$

$t^{\circ}\text{C}$	CO(升)%
450	2
627	40
750	76
927	98

由 $PV = nRT$, 可知此时

$$n_{\text{CO}} = \frac{P \cdot V_{\text{CO}}}{RT} = \frac{1 \times 98}{0.082 \times (927 + 273)} \approx 1 \text{ (摩尔)}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{P \cdot V_{\text{CO}_2}}{R T} = \frac{1 \times 2}{0.082 \times (927 + 273)} \approx 0.02 \text{ (摩尔)}$$

设 627°C 形成新的平衡时, 又产生了 x 摩尔 CO_2



起始状态 0.02 1

平衡状态 $0.02 + x$ $1 - 2x$

由于混和气体中气体的体积百分含量与摩尔百分含量相同。由表可知:

$$\frac{1 - 2x}{(0.02 + x)(1 - 2x)} \times 100\% = 40\%$$