

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校规划教材

供中药、药学、制药技术、制药工程等相关专业使用

物 理 化 学

主编◎陈振江 魏泽英



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校规划教材

供中药、药学、制药技术、制药工程等相关专业使用

物 理 化 学

陈振江 魏泽英 主编

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本教材是由来自全国约 20 所高等医药院校物理化学教学一线教师在多年教学经验积累的基础上编写而成的。全书主要内容包括绪论、热力学第一定律与热化学、热力学第二定律、相平衡、电化学、化学动力学、表面现象、溶胶和大分子溶液等。着重阐述基本概念、基本原理、基本方法,并适当介绍物理化学在医药中的应用,对学生的化学技能与专业技能培养有直接的帮助。

本教材可供中药、药学、制药技术、制药工程等相关专业本科学学生使用,也可作为化学类(材料化学、生命科学、生物技术、环境科学与工程、轻工、食品等)专业的教材与参考书,还可供相关技术人员和自学者使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 陈振江, 魏泽英主编. —北京: 科学出版社, 2015. 6

普通高等教育“十三五”规划教材 全国高等医药院校规划教材

ISBN 978-7-03-045176-7

I. 物… II. ①陈…②魏… III. 物理化学-高等学校-教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 155290 号

责任编辑: 郭海燕 / 责任校对: 刘亚琦

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 范璧合

版权所有, 违者必究。未经本社许可, 数字图书馆不得使用

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 8 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2015 年 8 月第一次印刷 印张: 19 1/2

字数: 550 000

定价: 49.80 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《物理化学》编委会

主 编 陈振江 魏泽英

主 审 刘幸平

副主编 戴 航 韩晓燕 李 莉 邵江娟

冯 玉 张 旭 李 红

编 委 (按姓氏笔画排序)

马鸿雁 (成都中医药大学)

王颖莉 (山西中医学院)

冯 玉 (山东中医药大学)

吕 翔 (南京中医药大学)

刘 雄 (甘肃中医学院)

刘 强 (浙江中医药大学)

刘幸平 (南京中医药大学)

齐学洁 (天津中医药大学)

孙 波 (长春中医药大学)

杨 晶 (长春中医药大学)

李 红 (湖南中医药大学)

李 莉 (辽宁中医药大学)

李晓飞 (河南中医学院)

李维峰 (北京中医药大学)

何玉珍 (湖北中医药大学)

张 旭 (辽宁中医药大学)

张师愚 (天津中医药大学)

张光辉 (陕西中医药大学)

张秀云 (山东中医药大学)

张彩云 (安徽中医药大学)

陈欣妍 (湖北中医药大学)

陈振江 (湖北中医药大学)

邵江娟 (南京中医药大学)

周庆华 (黑龙江中医药大学)

赵晓娟 (甘肃中医学院)

黄宏妙 (广西中医药大学)

韩晓燕 (天津中医药大学)

戴 航 (广西中医药大学)

魏泽英 (云南中医学院)

前 言

为贯彻落实国家中长期教育改革和发展规划纲要（2010~2020），同时随着化学学科的发展，特别是化学与其他学科相互渗透的日益加深，物理化学学科面临大量的新信息和新问题，这就要求物理化学课程教学作出相应的调整，而教材建设就在其中起着重要的作用。在科学出版社的组织策划下，来自全国约20所全国高等中医药院校的一线教师参加了普通高等教育“十三五”规划教材《物理化学》的编写工作。

物理化学是介于普通理论课程（如数学、物理学、无机化学、有机化学、分析化学、生物化学等）与专业理论课程（如化工原理、生物工程、环境工程等）的基础理论课程。同时也是高等学校药学类相关各专业的基础课，是培养专业人才整体知识结构和能力结构的重要组成部分。本课程教学对于学生专业知识系统的构建、自主学习意识的培养、综合素质的训练都有至关重要的作用。编写过程中，在充分调研各院校教学现状和借鉴国内外先进教学理念的基础上，全体编委结合多年来的教学实践认真编写、反复审阅，完成了本套教材包括《物理化学》、《物理化学实验》、《物理化学概要、演算与习题》的编写。

本教材编写力求简洁明了，并相对完整地阐述物理化学的重要定律、基本概念、基本原理和方法及其应用。教材共分8章，包括绪论、热力学第一定律与热化学、热力学第二定律、相平衡、电化学、化学动力学、表面现象、溶胶和大分子溶液。凡是涉及著名科学家成果的章节，该章的后面附有该科学家简介，让学生了解相关科学家，提高学习兴趣。每章后附有部分习题，并在习题末尾附有参考答案。

本教材可供理论课教学学时数在54~90学时的制药工程、中药制药、药物制剂、药学、中药学等专业及相关药学类专业本科学生使用。并可作为应用化学以及材料化学、生命科学、生物技术、环境科学与工程、轻工、食品等近化学类专业的本科物理化学教材使用，也可供自学考试考生、从事物理化学和基础化学教学的教师参考。

教材中的物理量和公式采用国家法定计量单位和SI单位制。

本教材编写具体分工如下：绪论，陈振江；第一章，陈振江、韩晓燕、刘强；第二章，戴航、孙波、何玉珍、马鸿雁、黄宏妙；第三章，冯玉、李维峰、齐学洁；第四章，张彩云、邵江娟、吕翔；第五章，张旭、张秀云、刘雄；第六章，陈振江、魏泽英、张光辉；第七章，李晓飞、李红、杨晶；第八章，周庆华、李莉、陈欣妍；附录主要由韩晓燕、邵江娟完成。本教材在编写过程中得到参编院校领导和各位同行的大力支持，许多老师对本教材的编写及修改提供了大力支持与热情帮助，在此表示衷心的感谢！本教材在编写中参考了一些优秀教材，在此也向有关作者表示衷心的感谢！

限于编者学识水平，书中不妥和错误之处在所难免，恳请各位同行和读者批评指正，以便再版时修订提高！

编 者
2015年5月

目 录

前言

绪论	1	第八节 偏摩尔量与化学势	83
第一节 物理化学发展简史及课程 价值	1	第九节 化学平衡	95
第二节 物理化学的研究内容及方法	2	第三章 相平衡	110
第三节 物理化学的主要任务及与医药学 的关系	4	第一节 基本概念	110
第四节 物理化学的学习目的与学习 方法	5	第二节 单组分系统	113
第五节 气体	6	第三节 二组分系统	118
第六节 实际气体的状态方程	11	第四节 三组分系统	132
第一章 热力学第一定律与热化学	18	第四章 电化学	138
第一节 热力学概论	18	第一节 电化学的基本概念和理论	138
第二节 热力学基本概念	19	第二节 电解质溶液的电导	142
第三节 热力学第一定律	27	第三节 电导的测定及应用	145
第四节 可逆过程	29	第四节 可逆电池	148
第五节 焓	33	第五节 电动势产生的机理、测定和 应用	150
第六节 热容	35	第六节 电极电势、标准电极电势及电极 电势的能斯特方程	154
第七节 热力学第一定律对理想气体的 应用	37	第七节 生物电化学	156
第八节 热化学	41	第五章 化学动力学	162
第九节 热效应	48	第一节 基本概念	163
第十节 反应热与温度的关系	52	第二节 浓度对反应速率的影响	167
第二章 热力学第二定律与化学平衡	60	第三节 反应级数的测定	173
第一节 自发过程与热力学第二定律的 经验表述	61	第四节 几种典型的复杂反应	174
第二节 卡诺循环与卡诺定理	62	第五节 温度对反应速率的影响	178
第三节 熵的概念——熵与熵增原理	65	第六节 反应速率理论	183
第四节 熵变的计算	69	第七节 溶剂对反应速率的影响	189
第五节 亥姆霍兹自由能和吉布斯自 由能	74	第八节 催化作用	191
第六节 吉布斯自由能变的计算	78	第九节 光化学反应	198
第七节 热力学状态函数之间的关系	81	第六章 表面现象	206
		第一节 表面现象及其本质	206
		第二节 比表面和比表面吉布斯自	

由能	207	第二节 溶胶的分类和基本特征	250
第三节 铺展与润湿	212	第三节 溶胶的制备和净化	251
第四节 高分散度对物理性质的 影响	214	第四节 溶胶的光学性质	253
第五节 溶液表面的吸附	221	第五节 溶胶的动力学性质	256
第六节 表面活性剂	224	第六节 溶胶的电学性质	258
第七节 固-气表面上的吸附	236	第七节 溶胶的稳定性和聚沉作用	263
第八节 固-液界面上的吸附	239	第八章 大分子溶液	268
第九节 粉体的性质	243	第一节 大分子化合物	268
第七章 溶胶	249	第二节 大分子溶液	273
第一节 分散系	249	第三节 大分子电解质溶液	275
主要参考书目	289	第四节 凝胶	282
附录	290		
附录一 国际单位制 (SI)	290		
附录二 一些物质在 100 kPa 下的摩尔恒压热容	290		
附录三 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	291		
附录四 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能、标准摩尔熵及 热容	293		
附录五 标准电极电位表 (298 K)	295		
附录六 水的物理性质	299		
附录七 希腊字母表	300		
中英文名词索引	301		

绪 论

本节提要

本节主要介绍物理化学的研究对象、方法和内容,物理化学的学习方法及物理化学在医药中的作用。希望学生重点了解物理化学与其他化学学科的区别与联系,在后续的学习中调整自己的学习方法,不断提高学习效率。

此外,本节还将介绍理想气体的数学模型与物理模型,以及实际气体的状态方程。希望学生掌握理想气体状态方程及其应用,了解理想气体的数学模型与物理模型的方法和意义,了解实际气体的范德华方程处理方法。

第一节 物理化学发展简史及课程价值

一、物理化学发展简史

物理化学(physical chemistry)是化学学科的一个分支。其作为一门正式学科,需要追溯到18世纪人们对燃烧现象的研究,从燃素说的提出到否定,直到能量守恒与转换定律的公认,跨越了两个世纪,这是化学史上的一次革命,物理化学也就是在此时悄悄萌芽的。其发展大致可以分为三个时间段,每一个时间段都有其特殊的成就作为标志。

(1)“物理化学”一词最早由俄国伟大的科学家罗蒙诺索夫(M. B. Lomonosov, 1711 ~ 1765)在18世纪中叶提出,1887年德国物理化学家奥斯特瓦尔德(W. Ostwald, 1853 ~ 1932)首先在德国的莱比锡大学开设物理化学讲座,并且与荷兰的化学家范特霍夫(van't Hoff)创办了第一份德文的《物理化学》杂志,这标志着“物理化学”这一名称已经被逐渐采用。从此以后,物理化学这一分支学科开始形成和发展,因此后人常称奥斯特瓦尔德是“物理化学之父”。

(2)物理化学的正式形成是在19世纪的最后25年。这期间由于工业的发展,迫切需要提高蒸汽机的效率,促使人们对热、功转换问题进行深入研究,总结出了热力学第一定律和热力学第二定律,这两个定律是人们对失败教训的总结,即第一类永动机和第二类永动机是制造不出来的。1876年,美国化学家吉布斯(Gibbs),提出了用于多相平衡体系的相律,奠定了热力学理论基础。他通过对热力学状态函数的研究,得出了吉布斯自由能,并定义了化学势,形成了一套完整的热力学处理方法,进而对相平衡、化学平衡等进行了严密的数学处理,使化学热力学得到了长足的发展。1884年,荷兰化学家范特霍夫创立了稀溶液理论,推导出化学平衡的等温方程式。范特霍夫也因此于1901年成为第一个获得诺贝尔化学奖的人。1886年,瑞典物理化学家阿仑尼乌斯(S. A. Arrhenius)提出了电离学说,揭示了电解质水溶液的本质,并在化学动力学方面也作出了重要贡献。

(3)20世纪初,德国物理学家、物理化学家、化学史家、发明家能斯特(W. H. Nernst)发现了热定理,进而建立了热力学第三定律,同时他还奠定了电化学理论基础。而物理学的三大发现:X射线、电子、元素放射性的发现,打开了微观世界的大门。1926年创立的量子力学,迅速应用于化学,1927年建立的量子化学,使物理化学由宏观进入微观领域,推动了物理化学的发展。随着原子能、

激光的发现,微微秒技术、电子计算机等的应用,物理化学的研究也不断深入发展,至今物理化学已在化学热力学、化学动力学、化学结构等领域初步完成了化学反应的基本规律探讨,其结论广泛应用于化学的各个领域,甚至跨出了化学,成为很多学科真伪判定的依据。

二、物理化学课程的价值

化学是研究物质性质与变化的科学。化学学科已经成为既有现代的实验基础作为依据,又具有一定高度和系统的理论作为指导的学科。物理化学与其他化学学科相比较有什么特点?物理化学是应用物理学原理和方法,从化学现象与物理现象的联系入手,探求化学变化基本规律的一门学科。所谓基本规律,就是全部化学系统的普遍规律性,因此物理化学就成为涵盖无机物与有机物、探讨所有化学变化内在本质的学科。其主要价值在于:

(1) 构成了综合和整理庞杂而彼此孤立的化学事实的理论骨架,使得认识物质世界的方式能够逐步摆脱纯粹经验式的实验方法,做到有较可靠的预见性,从而促进了化学的全面发展。使化学成为现代自然科学的主要推动力之一。

(2) 为化学在认识和比较物质某些重要性质时,如酸碱性、氧化还原性、配合性、对外界条件的依赖性、变化过程和能量等,提供定量测定的理论依据和方法,从而使一些经验性描述用语有了明确的物理意义。

(3) 为广泛而迅速地吸收物理学的新成就、新技术用于化学体系的研究及新现象的诠释提供了一条合理而且有效的学术途径,包括学科体系、研究方法和人才培养方式等。

知识延伸

21 世纪的今天,各个学科相互渗透、相互促进。物理化学作为化学学科的一个重要分支,自然也与其他学科之间有着密不可分的关系。例如,物理化学与生命科学交叉,就形成了生物物理化学、生物光化学、生物电化学、生物化学动力学、生物热化学、生物化学热力学、生物表面化学等新兴学科。以生物热化学为例,在 20 世纪 40 年代,生命能量代谢中的热力学特征引起了人们的注意。按照热力学第二定律,物质系统具有自发的熵增趋势,当熵增达到极大无序的平衡状态时,就意味着生命的解体 and 死亡。1944 年,薛定谔从热力学的角度出发分析了生命能量代谢中的热力学现象。他认为:“一个生命有机体通过不可思议的能力来推迟趋向热力学平衡(死亡)的衰退,唯一的办法就是从环境中不断吸取负熵,有机体就是依赖负熵为生的,或者更确切地说,新陈代谢中的本质的东西,乃是使有机体成功消除了当它自身活着的时候不得不产生的全部熵。”他还明确指出:“植物在日光中取得负熵。”薛定谔的“负熵理论”正确回答了生命系统与非生命系统中热力学性质的本质区别,这一理论在后来成为生物学研究的一个重要原则。

第二节 物理化学的研究内容及方法

一、物理化学的研究内容

物理化学要研究的是所有化学现象与化学反应的一般规律,因而其内容丰富,思想性和逻辑性很强。又由于物理化学要用物理的理论及实验方法来研究化学的一般理论问题,它所研究的是普遍

适用于各个化学分支的理论问题,所以物理化学又称为理论化学,是化学的灵魂。

根据物理化学的形成与发展的特点,其研究内容大致可分为三大部分,即化学热力学、化学动力学和结构化学。本书不包括结构化学的内容,主要学习和探讨以下方面的问题。

(1) 化学热力学(chemical thermodynamics):运用热力学方法研究化学反应的方向与限度,包括化学平衡、相平衡关系。

(2) 电化学(electrochemistry):主要研究化学能与电能间相互转化的规律。

(3) 化学动力学(chemical kinetics):研究化学反应的速率,探讨化学反应的机理,并研究浓度、温度、光、介质、催化剂等因素对反应速度的影响。

(4) 表面现象(surface phenomenon):研究多相系统中各相界面间物质的特性。

(5) 胶体化学(colloid chemistry):主要研究胶体物质的特殊性能。

二、物理化学的研究方法

物理化学的研究方法主要分为热力学方法、动力学方法及量子力学方法。

1. 热力学的研究方法 可以分为经典热力学、统计热力学和非平衡态热力学。

经典热力学方法以很多质点所构成的系统为研究对象,以从经验概括出的热力学第一定律和热力学第二定律为依据,经过严密的逻辑推理,建立了一些热力学函数,用以判断变化的方向和找出平衡条件。经典热力学在处理问题时采取宏观的方法,不需知道系统内部粒子的结构,不需知道其变化的细节,而只需知道其起始和终了状态,然后通过宏观性质的变化(如温度、压力、体积、吸热、放热等)来推知系统内部性质的变化。经典热力学只考虑平衡系统,采用热力学的方法来研究化学平衡、相平衡、反应的热效应及电化学等既成功,又颇有效。它的结论十分可靠,至今仍然是许多科学技术的基础。

统计热力学是以概率的定律为基础来研究大量质点的运动规律的,它属于微观的方法。它利用统计力学的原理,探讨系统对外所表现出来的宏观物理性质和规律,在物理化学中沟通了宏观和微观的领域,对物质的宏观性质给予更深刻的说明。

非平衡态热力学也称为不可逆过程热力学。非平衡态热力学方法是将平衡态热力学进一步推广到非平衡态系统和敞开系统,描述系统的状态参数时要考虑时间和空间的坐标,它的研究方法属于微观的范畴,用来揭示实际过程的热力学本质。这部分内容本书不作讨论。

2. 动力学的研究方法 一般可分为宏观化学动力学方法和微观化学动力学方法。前者主要研究化学反应速率的表示和测量、各种不同反应的特点、外界因素(如温度、压力和催化剂等)对反应速率的影响和反应机理等。后者也称为现代化学动力学方法,主要是从分子水平上研究基元反应的特征,测定发生反应分子的能态,利用现代谱仪和交叉分子束等实验手段揭示化学反应中的能量变化和本质,进一步完善化学反应动力学理论。

3. 量子力学的研究方法 量子力学适用于微观系统,以微观物体(如分子、原子、电子等)为研究对象,以微粒能量转换的量子性及微粒运动的统计性为基础,研究微粒运动的规律。它已成功地应用于物质结构的研究,也已被用来解释化学反应的机理。

知识延伸

以上三种方法,虽然各有区别,适用范围也不相同,但是在解决问题时是相互补充的。例如,化学热力学和化学动力学在研究化学反应时是相辅相成的,只有当化学热力学的研究表明一个化学反应能够发生时,才有进行化学动力学研究的基础或必要。

第三节 物理化学的主要任务及与医药学的关系

化学变化的基本规律可以概括为三大本源性问题:①任意化学反应能不能发生?②反应速率的快慢?③为什么会反应?正是基于这三大本源性问题,物理化学面临的主要任务有以下三个方面:a. 化学反应进行的方向和限度,这是化学热力学要解决的问题;b. 化学反应的速率和机理,这是化学动力学要解决的问题;c. 为什么会反应则属于结构和功能的问题,也就是物质的构效关系,解决这个问题的理论依据是结构化学。物理化学应该说没有什么比以上三个方面更基本的了。物理化学的理论很多都是从生产实践中概括出来,因此,反过来它将为生产和科研服务。随着医疗技术的发展和医药研究的深入,学科之间的相互渗透与相互联系越来越多,医药学与物理化学的结合也越来越紧密。

知识延伸

物理化学课程的学习,为药学研究提供了强大的理论支撑和技术手段。例如,化学热力学的学习使我们可以借助热力学的方向来判断一个化学反应的方向和限度;那么,留给我们的思考是如何将现代热分析技术如差示热分析(DTA)和差示扫描量热法(DSC)应用到药学特别是中药研究的实践中来?相平衡的学习,使我们可以看懂不同组分的相图。利用这些相图可以指导药物有效成分分离提取、药物配伍及在药物生产工艺过程中如何控制适宜的温度、压力等。例如,水的相图使我们懂得了什么是超临界,药物制备工艺中的冷冻干燥依据的根本原则是什么;由低共熔点相图我们知道了粉针剂生产工艺中的冷冻温度是如何确定的,药物分析中所用的标准溶液是如何选择的;什么样的二组分体系可以采用精馏的方法将其完全分离,以及精馏塔的设计及工作原理;三组分体系相图在药物配伍中的应用等。电化学的学习使我们知道,借助电化学技术可以指导药物剂型的生产并进行质量控制检测、电导测定技术及其在药学实践中的许多具体应用等。化学动力学的学习使我们可以准确地预测药物的有效期和储藏期,同时知晓进行药物稳定性研究所必须具备的条件和方法;表面现象及溶胶的学习使我们知道,现代药物制剂的新工艺、新方法和新剂型如膜剂、缓释型抗癌药物、微乳、脂质体、固熔体分散制剂等的研制其实与表面现象及溶胶的知识密切相关;大分子溶液的学习使我们懂得,用大分子物质作为保护剂可以制备高浓度且相对稳定的胶体药物溶液;以聚丙烯酰胺凝胶为支持物的电泳技术实际上是进行DNA分析的基本操作。由于此类凝胶的交联度可以人为控制且实验操作简便,故其中的聚丙烯酰胺凝胶电泳(PAGE)、十二烷基硫酸钠-PAGE(SDS-PAGE)及等电聚焦电泳(IFE)技术可以分别作为中药及其制剂的真伪鉴别、药物蛋白质成分分子质量测定及等电点(pI)测定的简便而准确的方法。

综合来讲,在药物生产中,一个主要的问题是选择工艺路线。为此,需要掌握影响化学反应速度的各种因素,如温度、反应物浓度、催化剂等,以选择最佳的反应条件,这也需要掌握化学动力学和化学热力学的知识。在选定工艺路线时,要探索反应的机理,也需要化学动力学的知识。对产品的精制、产品的稳定性的研究,需要掌握溶液、表面现象及化学动力学等方面的知识。在药物合成的研究中,应了解药物的结构与性质的关系,以便寻找最有效的药物,这就需要掌握物质结构的知识。而合成的过程中,需要化学动力学的知识。在药物制剂方面,剂型的研究、改革时,应了解表面现象方面的内容,了解分散程度对药物性能的影响,同样的药物,主

知识延伸

药颗粒越细小,药效越好。纳米技术的发展必将对药物剂型的改革起着十分重要的作用。从发展的趋势来看,医药学的各个领域中正日益深广地结合着物理化学,掌握好物理化学的原理和方法,对药学工作者来说是非常必要的。

第四节 物理化学的学习目的与学习方法

物理化学是一门理论性很强的基础化学课程,初学者往往感到抽象难懂。学习过程中,在掌握基本概念、基本原理和主要公式的同时,还应学习物理化学提出问题、思考问题和解决问题的方法以及严谨的逻辑性,结合实际,逐步培养独立思考问题和解决问题的能力,逐步提高自己提出问题的水平。

一、学习目的

(1)进一步扩大知识面,打好专业基础。学习物理化学,可以了解化学变化过程中的一些基本规律,加深对先行课如无机化学、有机化学、分析化学的理解。在基础的物理化学中,重点在于掌握热力学处理问题的方法。

(2)学习前人提出问题、考虑问题和解决问题的方法。逐步培养独立思考和独立解题的能力,以便在以后的生产实践和科学研究中碰到问题时,能得到一些启发和帮助。

(3)通过实验,了解物理化学的一些实验方法,掌握一些基本技能,以便将来工作中加以选择和利用。

二、学习方法

药学各专业的学生应结合药学实践带着问题来学习——每一章主要讨论些什么内容,主要解决药学实践中的哪些问题。为了学好物理化学课程,每位初学者都应该根据自己以往的经验摸索出一套适合本身特点的学习方法。下面所建议的方法可供学生参考。

1. 注意学习特点 学习任何学科都应注意该学科的特点,该学科与其他相关学科的区别与联系,学习物理化学也必须注意物理化学的学科特点。例如,无机化学、有机化学、分析化学的基本语言是化学方程式,而物理化学的基本语言是状态函数,以及能量、热、功等物理概念,这点在热力学学习中尤其明显。而学习和运用状态函数这样的语言,高等数学就成为必不可少的工具。应该说哪一门科学,数学运用越多,表明就越成熟,越完善。当然对学习就带来了一定的困难,要准备并复习一下高等数学,如微分、积分、全微分等知识。不过物理化学课不是数学课,不需要太高深的数学推导,能懂就行。

2. 学会抓住重点 抓住重点是掌握知识的关键,本书在每一章前都有提要,目的是在学习开始就指明该章节的要点,帮助学生把握该章节的要点,引导学生领会章节之间的联系,知道来龙去脉。物理化学有许多基本概念、基础理论,非常抽象,不好理解,要了解其产生的根源,正确的含义,掌握了这些概念就是抓住了重点。在学完每一章以后要做个摘要,逐渐就可以把握住重点了。

3. 掌握重点公式的由来 物理化学课程中的公式较多,初学者往往感到公式繁多,条件复杂,但若经过排列、对比、总结,这些众多的公式所依据的基本公式并不多,它们不过是少数基本公式在不同条件下的运用而已。本教材中应用了大量的数学推导,得出在不同条件下使用的一些公式。学生应当明白主次关系,数学的推导过程是讲明公式的由来,它只是获得结果的必要手段,而不是目

的,故不必将精力放在繁杂的推导过程,而要注意结论的使用条件以及物理意义。

4. 多做习题 习题是培养独立思考问题和解决问题的重要环节之一,演算习题不仅可以检查对课程内容的理解和掌握程度,还是训练物理化学思维的重要途径,是掌握规律不可缺少的环节。多做习题可以加深对相关理论、概念及公式的领会和理解。

5. 课前预习 课前预习能帮助学生对本章的内容做到心中有数,对难点问题课堂上要认真听讲,课后结合做习题仔细研究加深理解,培养自学及独立思考的能力。

6. 重视实验课 物理化学是理论与实验并重的学科,理论的发展离不开实验的启示和检验。要认真参加每一次实验。这样既可以掌握仪器设备的正确使用方法和实验技能,加深对所学理论知识理解,同时可以培养学生实践动手能力、综合分析问题和解决问题的能力。

第五节 气 体

在自然界物质主要的三种聚集状态中,固态虽然结构复杂,但粒子排布的规律性较强,对它的研究已有了较大的进展;液态的结构最为复杂,人们对它的认识还很不充分;气态则最简单,最容易由分子模型进行研究,所以对它的研究最多也最为透彻。

无论物质处于何种聚集状态,都有许多宏观性质,如压力 p 、温度 T 、体积 V 、密度 ρ 、热力学能 U 等。这些宏观性质中, p 、 T 、 V 三者是物理意义非常明确、又易于直接测量的基本性质,当系统总量一定时,只要三者中任意两个量确定后,第三个量就随之确定,此时就说物质处于一定的状态。联系 p 、 T 、 V 之间关系的方程式称为状态方程。状态方程的建立常成为研究物质其他性质的基础。

知识延伸

与凝聚态相比,气体具有较大的等温压缩率和体积膨胀系数,在改变压力和温度时,体积变化较大。因此物理化学中一般只讨论气体的状态方程。通常把气体分为理想气体和实际气体分别讨论。具体的讨论方法是先导出理想气体的状态方程,然后由理想气体状态方程,经过修正,用于研究更复杂的实际气体。这种逻辑关系的学习也为学习物理化学以及今后学习其他科学理论提供了样本。

一、气体状态方程与气体定律

(一) 气体状态方程

通常纯气体所处的状态可以用压力、体积、温度和物质的量四个宏观物理量来描述。大量实验表明,当其中任意三个物理量确定时,第四个物理量就确定了。也就是说,我们可以用一个方程式将这四个表示气体状态的物理量相互关联。这个联系压力、体积、温度和物质的量四者之间关系的方程式称为状态方程。状态方程通常的表示形式为

$$p = f(T, V, n) \quad (0-1)$$

由式(0-1)知,对于确定的某种气体,如果知道它在某个状态下的 n 、 T 、 V 的值,那么在此状态下气体的压力也就确定了。

(二) 气体定律

从17世纪中期,人们开始研究低压下($p < 1 \text{ MPa}$)气体的 p 、 T 、 V 关系,根据实验归纳总结出了三

个对各种气体均适用的经验定律。

1. 波义耳(Boyle)定律 1621年,波义耳提出,恒温下一一定量的气体,其体积与其压力成反比,即

$$p = \frac{C}{V} \quad (0-2)$$

式中, p 为气体的压力; V 为气体体积; C 为常数。

实验数据表明,波义耳定律只在低压下正确。严格意义上讲,实际气体只有在压力趋于零时才符合波义耳定律,这是因为只有在低压下,气体分子之间间距较大而其相互作用影响很小。

2. 盖·吕萨克定律 查尔斯(Charles)和盖·吕萨克(Gay-Lussac)研究了压力恒定的条件下,温度与气体体积之间的关系。他们发现,在一定压力下,一定量气体的体积与其热力学温度成正比,即

$$V = C'T \quad (0-3)$$

式中, T 为热力学温度,单位为K(开[尔文]); C' 为常数。

T 与摄氏温度(t)之间的关系是

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

在体积恒定的条件下,盖·吕萨克定律描述气体压力与温度之间的关系也可表示为

$$p = C''T \quad (0-4)$$

式中, C'' 为常数。

由盖·吕萨克定律可推出:任何气体的体积在 $t = -273.15^{\circ}\text{C}$ 都是0,所以热力学温标的零点设定在 -273.15°C 。波义耳定律和盖·吕萨克定律表示的都是气体的体积 V 、压力 p 、温度 T 三者之一为定值时,其他两个变量间的关系。

3. 阿伏伽德罗定律 从实验事实中归纳出的另一个重要的经验定律就是阿伏伽德罗(Avogadro)定律。1811年,阿伏伽德罗提出,在同温同压下,相同体积的不同气体含有相同数目的分子,用数学语言表述为

$$V_m = V/n = \text{常数}(\text{同温同压下}) \quad (0-5)$$

式中, n 为物质的量,单位是mol(摩[尔]); V_m 为1mol气体的体积,称为摩尔体积。根据阿伏伽德罗定律,在一恒定温度、压力下,气体的摩尔体积是一个与气体种类无关的常数。

二、理想气体状态方程的推导

理想气体是从大量实际气体的研究中抽象出来的概念。

波义耳定律和盖·吕萨克定律考察的都是气体的体积 V 、压力 p 、温度 T 三者之一为定值时,其他两个变量之间的关系,那么当 T 、 V 、 p 均发生改变,这三者之间的关系又遵循什么规律呢?

气体的体积随压力、温度以及气体分子的数量(N)而变,写成函数的形式是

$$p = f(T, V, N)$$

或写成微分的形式

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$

对于一定量的气体, N 为常数, $dN=0$,故有

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} dV$$

根据波义耳定律

$$p = \frac{C}{V}$$

有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T,N} = -\frac{C}{V^2}$$

根据盖·吕萨克定律

$$p = C''T$$

有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = C''$$

由以上各式,可得

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{p}C''dT + \frac{1}{p}\left(-\frac{C}{V^2}\right)dV = \frac{1}{p}\left(\frac{p}{T}\right)dT + \frac{1}{p}\left(-\frac{pV}{V^2}\right)dV = \frac{dT}{T} - \frac{dV}{V}$$

整理得

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

将上式积分,得

$$\ln p + \ln V = \ln T + \text{常数}$$

若取气体的量是 1 mol,则体积写为 V_m (V_m 称为摩尔体积),常数写为 R ,得

$$pV_m = RT$$

上式两边同乘以物质的量 n ,得

$$pV = nRT \quad (0-6)$$

式(0-6)就是著名的理想气体状态方程。式中, n 为气体物质的量,单位为 mol; p 为一定量气体在某一确定状态下所具有的压力,单位为 Pa; V 为气体体积,单位为 m^3 ; T 为热力学温度,单位为 K; R 为摩尔气体常量,在 SI 制中, R 为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

知识延伸

理想气体的数学模型与物理模型:式(0-6)给出了理想气体的数学定义,即任何压力任何温度下都能严格遵从 $pV=nRT$ 的气体称为理想气体。因此式(0-6)也称为理想气体的数学模型。它是由几个实际气体的规律(波义耳定律、盖·吕萨克定律、阿伏伽德罗定律)总结、归纳而来。这些定律普遍适用于高温(大于 0°C)低压(低于 100 kPa)下的任何气体,有高度的概括性和规律性,并经由严格的数学处理提炼出来,满足了作为状态方程所要求的,能够联系压力、体积、温度和物质的量这四个物理量的数学关系。

根据实验事实,在低温高压下,气体运动是不遵从式(0-6)的,因此式(0-6)的模型要求在任何压力、任何温度下都能严格遵从 $pV=nRT$ 的气体,显然不是实际气体,只能是具有气体特征的一种假想的物理模型。理想气体的物理模型包含如下物理条件:气体分子间无作用力,分子看成刚性质点,分子本身不占有体积,气体分子碰撞时发生完全弹性碰撞。实际气体是不具备这种物理条件的。

选择这样物理模型的理由在于,分子间无作用力(包括引力与斥力),则气体的压力才仅仅是气体分子在碰撞时的冲力,分子间无作用力,因而分子间也无势能。分子本身不占有体积,则所谓气体的体积,只是气体运动所占据的空间,分子本身被看成数学上的质点,则气体分子可

知识延伸

以按照式(0-6)无限制地压缩,直至体积为0,而且也不会产生能量效应;当气体膨胀时,则其体积能与温度成正比。气体分子碰撞时发生完全弹性碰撞,则不会因碰撞损失分子的动能而产生热,不会因碰撞改变速度,改变温度、压力。也就是说,只有这样的物理模型才可以满足在任何压力、任何温度下都能严格遵从式(0-6)。

显然理想气体的概念是一个科学的抽象概念。客观上并不存在理想气体,它只能看成是实际气体在压力很低时的一种极限情况。实际气体在很低的压力下,由于分子相距足够远,分子之间的相互作用力可忽略不计,而分子本身的体积比之气体所占有的体积也可忽略不计,因此压力很低的实际气体可近似看成理想气体,符合理想气体的状态方程。理想气体的概念在科学上具有很高的价值,一方面,建立这种人为模型可以简化实际研究中的复杂问题;另一方面,通过适当地修正理想气体的模型,可以得到实际气体的运动方程。

三、摩尔气体常量

理想气体状态方程中摩尔气体常量 R 的准确数值,是通过实验测定出来的。因真实气体只有在压力趋于零时才严格服从理想气体状态方程,所以原则上应测量一定量的气体在压力趋于零时的 T 、 V 、 p 数据,代入理想气体状态方程算出 R 的数值。但在压力趋于零时,一定量气体的体积很大,实验上不易操作,得不到精确的实验数据。所以 R 值的确定,实际是采用外推法,在温度不变的条件下,测定一定量气体的 V 、 p ,绘出 $pV/(nT)$ - p 图,如图0-1所示,然后外推到 $p=0$ 处,求出 $\lim_{p \rightarrow 0} pV/(nT)$,此时的极限值就是摩尔气体常量 R 。

图0-1表示了几种气体在273.15 K时不同压力下 pV_m 的外推情况。求得

$$(pV_m)_{p \rightarrow 0} = 2271.10 \text{ J}$$

利用上述外推值,可求得气体常数的准确值为

$$R = \frac{(pV_m)_{p \rightarrow 0}}{nT} = \frac{2271.10}{1 \times 273.15} = 8.314 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

R 是一个很重要的常数,不但在计算气体的 n 、 p 、 V 、 T 时要用到,在物理化学的许多问题的计算中都要用到,应熟记 R 的数值。

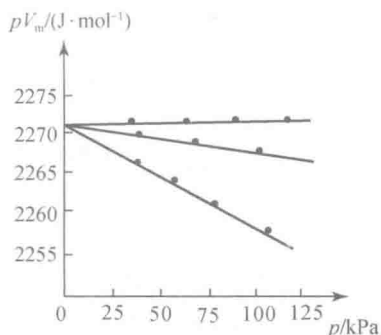


图0-1 273.15 K下 Ne、O₂、CO₂ 的 pV_m - p 等温线

同一温度下,不同气体压力趋于零时, pV/nT 趋于共同极限值 R

知识延伸

在其他温度条件下进行类似的测定,所得 R 的数值完全相同。这一实验事实表明:在压力趋于零的极限条件下,各种气体的 pVT 行为均遵从 $pV_m = RT$ 的定量关系, R 是一个对各种气体都适用的常数。因理想气体是分子间没有相互作用力、分子本身又没有体积的气体,所以将一种气体分子换成另一种气体分子将不影响气体的 pVT 关系,故理想气体状态方程及摩尔气体常量 R 可适用于压力趋于零时的各种气体是必然的结论。

四、混合气体定律

以上讨论的都是纯理想气体的行为,而在实际中,常见的气体大都是混合气体。例如,空气就是典型的混合气体,它含有 21% (体积分数,余同)的氧和 78% 的氮,其余 1% 为稀有气体、二氧化碳、水蒸气等。对混合气体的行为的研究得到描述低压下混合气体的两个定律,即道尔顿分压定律及阿马加(Amagat)分体积定律。

1. 道尔顿分压定律 混合气体的压力是构成该混合物的各组分对压力所做贡献之和,称为总压力。19 世纪初,道尔顿(J·Dalton)曾系统地测定了温度 T 、体积 V 的容器中,混合气体的总压力 p 与它所含各组分单独存在于同样 T 、 V 的容器中所产生的压力之间的关系。总结出一条仅适用于低压混合气体的经验定律,即混合气体的总压力等于在混合气体的温度、体积条件下各组分单独存在时产生的压力的总和,称为道尔顿分压定律。

显然,该定律表明:低压混合气体中任一组分 B 对压力的贡献与所含气体 B 单独存在于同一容器与同样温度下产生的压力完全相同。

道尔顿分压定律可描述为:低压下混合气体的总压等于各气体分压之和。分压是各组分单独在混合气体所处的温度、体积条件下产生的压力,即

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots$$

或

$$p = \sum_B p_B \quad (0-7)$$

理想气体混合物同样遵从理想气体状态方程,在 T 、 V 一定时,气体压力仅与气体的物质的量有关。

$$n = \frac{pV}{RT} = n_A + n_B + n_C + \dots = \frac{p_A V}{RT} + \frac{p_B V}{RT} + \frac{p_C V}{RT} + \dots = (p_A + p_B + p_C + \dots) \frac{V}{RT}$$

所以

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots$$

这正是道尔顿定律所揭示的规律,低压气体近似服从理想气体行为,所以该定律能够适用于理想气体混合物或接近理想气体的混合物。

由理想气体状态方程可以得出:混合气体中任一组分气体 B 的分压 p_B 等于它的摩尔分数与总压 p 的乘积,即

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B RT/V}{n RT/V} = \frac{n_B}{n} = x_B$$

$$p_B = p x_B \quad (0-8)$$

对于混合气体, $\sum_B x_B = 1$,也就是说, $\sum_B p_B = p$,表明任意混合气体,各组分的分压之和等于总压力。

【例 0-1】 设空气的组成近似可表示为氧的摩尔分数 $x(\text{O}_2) = 0.21$,氮的摩尔分数 $x(\text{N}_2) = 0.79$ 。求在一恒定温度下,当大气压力为 100 kPa 时,氧气和氮气的分压。

解:根据道尔顿分压定律

$$x_B = \frac{p_B}{p}$$

有

$$p(\text{O}_2) = x(\text{O}_2)p = 0.21 \times 100 = 21 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = x(\text{N}_2)p = 0.79 \times 100 = 79 \text{ kPa}$$

【例 0-2】 现有一含有水蒸气的天然气混合物,温度为 300 K,压力为 104 kPa。已知在此条件