

物理化学

WULI HUAXUE

(第2版)

郑桂富 主 编



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
安徽大学出版社

物 理 化 学

(第 2 版)

郑桂富 主 编

黄书铭 主 审



北京师范大学出版集团

BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP

安 徽 大 学 出 版 社

内 容 简 介

本书根据高等工科院校培养应用型人才的需求而编写。全书共八章,包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、相平衡、电化学、表面现象与胶体化学以及化学动力学。全书既注重阐述基本概念和基本理论,又注重介绍有关原理在工业生产中的应用。本书可供化学工程与工艺、应用化学、食品科学与工程、生物工程、环境工程等专业作教材使用。为适应不同专业的需要,本书还编写了带有“*”标记的节次,供不同专业自行取舍,每章末均编有一定数量的思考题、习题和自测题,供学生练习。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/郑桂富主编.—2版.—合肥:安徽大学出版社,2015.7

高等学校教材

ISBN 978-7-5664-0954-6

I. ①物… II. ①郑… III. ①物理化学—高等学校—教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 127385 号

物 理 化 学 (第 2 版)

郑桂富 主编

出版发行: 北京师范大学出版集团
安徽大学出版社
(安徽省合肥市肥西路 3 号 邮编 230039)
www.bnupg.com.cn
www.ahupress.com.cn

印 刷: 安徽省人民印刷有限公司
经 销: 全国新华书店
开 本: 170mm×240mm
印 张: 22
字 数: 418 千字
版 次: 2015 年 7 月第 2 版
印 次: 2015 年 7 月第 1 次印刷
定 价: 39.00 元

ISBN 978-7-5664-0954-6

策划编辑:李 梅 武溪溪
责任编辑:武溪溪
责任校对:程中业

装帧设计:李 军
美术编辑:李 军
责任印制:赵明炎

版权所有 侵权必究

反盗版、侵权举报电话:0551-65106311

外埠邮购电话:0551-65107716

本书如有印装质量问题,请与印制管理部联系调换。

印制管理部电话:0551-65106311

前 言

本书是为满足化学工程与工艺、应用化学、食品科学与工程、生物工程、环境工程等专业教学需要而编写的。全书力求体现高等工科院校培养应用型人才的特点,使基本知识和基本技能以应用为目的,以掌握概念、强化应用为原则来组织教材的内容和结构。

物理化学是化工、轻工、制药、环境保护等专业的一门重要的基础课。它不仅为后续课程奠定了必要的理论基础,而且它的原理在许多领域里都得到了应用。然而,物理化学中的一些概念比较抽象,公式推导繁琐,学生学起来比较费力。为此,我们在编写中既充分考虑物理化学课程本身的特点,使各个概念及定义既准确又精炼,又注意使内容尽量联系生产实际,注重学生对实际问题所包含物理化学原理的理解,使学生将知识转化为技能,增强学生解决实际问题的能力。在编写中,我们还十分注意物理化学本身的科学性、系统性和严密性,尽量做到由实例引出概念,由具体到抽象,努力使文字通俗易懂,内容深入浅出,同时注意避开复杂的公式推导和较深的数学公式。为了帮助学生对基本概念的理解,本书尽量做到图文并茂,并精选了针对性较强又结合生产实际的例题。为适应不同专业的需要,本书还编写了带有“*”标记的节次,供不同专业自行取舍,每章末均编有一定数量的思考题、习题和自测题,供学生练习。

全书共分八章,分别是气体、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、相平衡、电化学、表面现象与胶体化学以及化学动力学。

本书由蚌埠学院郑桂富教授主编。参加编写的人员(以姓氏笔画为序)有李秋、郑桂富和曾小剑。全书由合肥学院黄书铭教授主审。

在本书编写过程中,蚌埠学院和安徽大学出版社给予了大力支持,黄书铭教授在审稿中提出了许多宝贵意见,陈龙、李晨曦、章玉洁和任国亮为本书的出版做了大量工作,在此向他们表示衷心的感谢。

本书在编写过程中,参考了许多优秀教材的内容,因参考教材较多,就不一一列举(详见参考文献),在此,向参考文献的作者表示感谢。

由于编者水平有限,书中错误和不当之处在所难免,希望使用本书的教师和学生提出宝贵意见,以便今后改正和进一步提高。

编者

2015年5月

目 录

绪 论	1
1 气 体	3
1.1 理想气体状态方程	3
1.2 理想气体混合物	5
1.3 真实气体及其状态方程	8
1.4 气体的液化及临界参数	12
1.5 对应状态原理及普遍化压缩因子图	14
思考题	17
习 题	18
自测题	19
2 热力学第一定律	21
2.1 基本概念	21
2.2 热力学第一定律	27
2.3 恒容热、恒压热及焓	30
2.4 热 容	33
2.5 可逆过程与可逆体积功	36
2.6 稳流过程与节流膨胀	44
2.7 热力学第一定律在相变过程中的应用	49
2.8 化学反应热的计算	55

2.9 标准摩尔反应焓的计算	60
*2.10 标准摩尔反应焓与温度的关系及有关计算	65
思考题	68
习 题	69
自测题	72
3 热力学第二定律	74
3.1 自发过程的共同特征	74
3.2 热力学第二定律的表述	75
3.3 卡诺循环和卡诺定理	76
3.4 熵函数	79
3.5 熵变的计算与熵判据的应用	84
3.6 热力学第三定律与化学反应熵变的计算	93
3.7 亥姆霍兹函数与吉布斯函数	95
3.8 热力学关系式	103
思考题	106
习 题	106
自测题	109
4 化学平衡	110
4.1 偏摩尔量和化学势	110
4.2 化学反应的方向和平衡条件	115
4.3 等温方程及标准平衡常数	116
4.4 平衡常数	119
4.5 平衡组成的测定和平衡常数的计算	122
4.6 标准摩尔反应吉布斯函数	125
4.7 温度对标准平衡常数的影响	128
4.8 其他因素对化学平衡的影响	131
4.9 真实气体反应的化学平衡	135
思考题	140
习 题	141
自测题	144

5 相平衡	146
5.1 相 律	146
5.2 单组分系统相平衡	149
5.3 二组分系统相平衡	154
5.4 二组分系统相图	169
5.5 三组分系统相图	185
思考题	188
习 题	189
自测题	192
6 电化学	193
6.1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律	193
6.2 电解质溶液的电导、电导率和摩尔电导率	197
6.3 电导测定的应用	204
6.4 电解质的平均活度和平均活度系数	207
6.5 可逆电池与可逆电极	211
6.6 可逆电池电动势的测定	215
6.7 可逆电池的热力学	217
6.8 电极电势	220
6.9 可逆电池电动势的计算及电动势测定的应用	224
6.10 极化作用	230
6.11 电解时电极上的反应	234
思考题	235
习 题	236
自测题	238
7 表面现象与胶体化学	240
7.1 表面张力和表面吉布斯函数	242
7.2 润湿与铺展	245
7.3 弯曲液面的附加压力	246
7.4 微小液滴的饱和蒸气压	249
7.5 固体表面的吸附作用	250

7.6 液体表面的吸附现象和表面活性剂	258
7.7 胶体的分类和基本特征	262
7.8 溶胶的性质	264
7.9 溶胶的稳定与聚沉	270
7.10 乳状液	274
思考题	276
习题	276
自测题	278
8 化学动力学	280
8.1 化学反应速率	281
8.2 化学反应的速率方程	283
8.3 速率方程的积分形式	286
8.4 速率方程的确定	295
8.5 温度对化学反应速率的影响	298
8.6 典型的复合反应	302
8.7 复合反应速率的近似处理方法	314
8.8 催化作用	318
思考题	324
习题	324
自测题	327
附 录	329
附录1 国际单位制	329
附录2 元素的相对原子质量表	330
附录3 基本常数	331
附录4 换算系数	331
附录5 某些物质的临界参数	332
附录6 某些气体的恒压热容与温度的关系	333
附录7 某些有机化合物的标准燃烧焓(25℃)	334
附录8 一些物质在 298.15 K 及 101325 Pa 下的热力学性质	335
参考文献	341

绪 论

物理化学又称理论化学。它是从观察物理现象和化学现象的联系入手,运用物理学的基本原理和方法,研究物体所发生的各种化学变化,并从中找出有关化学变化的基本规律的一门科学。

物理化学所研究的内容主要有以下三个方面。

(1) 化学反应的方向和限度。一个化学反应在指定条件下,能否朝着我们需要的方向进行?如果能进行,它将进行到什么限度?外界条件如温度、压力等的改变对反应有什么影响?反应过程中能量的转换关系如何?对于这类问题的研究属于化学热力学的范畴,它主要解决化学反应的方向性、限度(平衡)及能量关系等问题。

(2) 化学反应的速率与机理。一个化学反应的速率如何,反应是怎样进行的(即反应机理),外界条件(如温度、浓度、催化剂等)对反应速率的影响,反应速率的控制等,这些是化工生产中人们十分关心的问题。掌握了这些规律,就可以控制化学反应,使之按照人们要求的方向进行,并提高生产率。这部分内容属于化学动力学的范畴。

(3) 物质的性质与微观结构的关系。无论是过程的平衡规律还是速率规律,都与物质的性质有关,而物质的宏观性质归根到底是由物质的微观结构决定的。用量子力学的原理和现代实验手段,研究分子的结构、晶体与液体的结构及分子间的力与物质宏观性质之间的关系,便形成了物理化学的另一分支——物质结构。根据我们的教学要求,本书不介绍物质结构部分。

物理化学是化工、轻工、制药、环境保护、冶金等专业的一门重要的基础课程,它不仅为后续课程奠定了必要的理论基础,而且它的原理在许多领域里都得到了应用。然而,物理化学中的一些概念比较抽象,公式繁多,需要学生花较多的精力才能学好。为此,我们提出以下几点学习建议,供读者参考。

(1) 对本课程所涉及的物理、化学和数学的基础知识及运算技能要有一定的准备。虽然这些基础知识在前置课程中已经学习过,但是如果不联系本课程进行必要的复习,往往在学习上会产生困难,以致不能很好地理解一些重要的概念。

(2) 要准确理解每一个基本概念、名词术语的含义。对每一个概念、名词术语都要反复地体会其定义及建立该定义的条件,只有这样,才能准确、灵活地运用这些概念、定义去解决问题。

(3) 本课程公式较多,但大多数都比较简单,而且互相之间都有一定的联系。因此,只要记住一些基本的公式,其他公式就可一一推导出来。

对公式的掌握,一定要在理解的基础上去记忆。所谓“理解”,即不但要知道公式中每一个符号代表什么物理量,而且要知道该公式的适用条件。如果不分场合乱用,就会得出错误的结果或结论。

(4) 物理化学的内容系统性很强,前后联系紧密,在学习中要善于不断地归纳总结。通过总结,抓住每一节、每一章的重点,抓住概念与概念、公式与公式之间的联系,抓住处理各种问题的基本思路、方法和要点。学习中还要注意不断地复习,这样才能熟练掌握所学过的知识,并达到融会贯通、运用自如的境界。

(5) 要认真做好实验,学会仔细观察实验现象,理解所学的知识与观察到的实验现象间的关系和变化规律,掌握实验方法和基本技能,培养理论联系实际的能力。

(6) 在学习过程中要重视习题的练习。做习题是培养学生独立思考和训练学生运用所学理论解决实际问题能力的重要环节,只听课、记笔记和看书而不做习题,是绝对不可能学好物理化学的,因此,必须对做习题给予充分的重视。

1 气体

物质是由大量的原子、分子等微观粒子组成的聚集体。在通常情况下,物质的聚集状态可分为气体、液体和固体三种。其中气体分子间的距离大,相互作用力小,所以,分子的热运动能克服分子之间微弱的作用力而充满任意形状容器。由于气体分子之间有较大空间,因而表现出极大的可压缩性、扩散性和良好的混合性。三种状态中,气体最为简单,最容易用分子模型进行研究,故对它的研究最多,也最为透彻。液体的结构最复杂,人们对其认识还很不充分。固体虽然结构较复杂,但粒子排布的规律性较强,对它的研究已有了较大的进展。

本章主要介绍气体的压力 p 、温度 T 与体积 V 之间相互联系的宏观规律——气体状态方程。根据讨论的 p 、 T 范围及使用精度的要求,通常把气体分为理想气体和真实气体,下面分别进行讨论。

1.1 理想气体状态方程

1.1.1 理想气体状态方程

从 17 世纪中叶,人们就开始研究低压下 ($p < 1 \text{ MPa}$) 气体的物质的量 n 与其 p 、 V 、 T 的关系,总结出了三个经验定律。

1. 波义耳(Boyle)定律

在恒温下,一定量任何气体的体积 V 均与其压力 p 成反比,即

$$pV = \text{常数}(T, n \text{ 恒定})$$

2. 盖-吕萨克(Gay-Lussac)定律

在恒压下,一定量任何气体的体积 V 均与其热力学温度 T 成正比,即

$$\frac{V}{T} = \text{常数}(p, n \text{ 恒定})$$

3. 阿伏加德罗(Avogadro)定律

在恒温、恒压下,等体积的任何气体均含有相同的分子个数,即

$$\frac{V}{n} = \text{常数}(T, p \text{ 恒定})$$

将上述三个经验定律相结合,整理后可得到如下的状态方程

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

上式称为理想气体状态方程。式中, p 的单位为 Pa, V 的单位为 m^3 , n 的单位为 mol, T 的单位为 K, R 称为摩尔气体常数,其单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。理想气体状态方程所示的关系非常简单,计算十分方便。理想气体实际上是一个科学的抽象概念,客观上并不存在,但在通常的温度和压力下,将许多实际气体作为理想气体来处理,所得结果虽有一定的误差,但还能满足一般生产的需要。因此,式(1.1)在实际生产中经常使用。

1.1.2 理想气体模型

(1) 分子间力 无论以何种状态存在的物质,其内部的分子之间都存在着相互作用。相互作用包括分子之间的相互吸引与相互排斥。按照兰纳德-琼斯(Lennard-Jones)的理论,两个分子间的排斥作用与距离 r 的 12 次方成反比,而吸引作用与距离 r 的 6 次方成反比。以 E 代表两分子间总的相互作用势能,则可表示如下:

$$E = E_{\text{吸引}} + E_{\text{排斥}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1.2)$$

式中, A, B 分别为吸引常数和排斥常数,其值与物质的分子结构有关。将式(1.2)以图的形式表示,即为著名的兰纳德-琼斯势能曲线,如图 1.1 所示。由图可知,当两个分子相距较远时,它们之间几乎没有相互作用。随着 r 的减小,开始时分子间表现为相互吸引作用,当 $r=r_0$ 时,吸引作用达到最大。分子进一步靠近时,则排斥作用很快上升为主导作用。

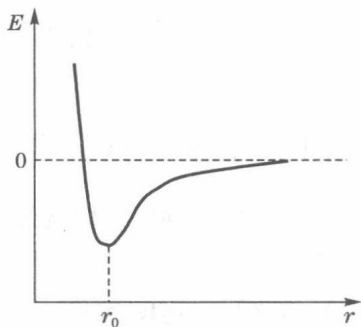


图 1.1 兰纳德-琼斯势能曲线

气体分子之间的距离较大,故分子间的相互作用较小;液体和固体的存在,正是分子间有相互吸引作用的证明;而液体、固体难以压缩,又证明了分子间在近距离时存在排斥作用。

(2) 理想气体模型 当压力趋近于零时,因为气体分子间的平均距离变得很大,分子间的作用力就可以忽略不计(如图 1.1 所示),分子本身的体积相对于

整个气体所占有的体积也可忽略不计,此时所有气体均能严格遵守理想气体状态方程。于是,人们就提出这样一种设想:在压力趋近于零的极限条件下,各种真实气体都处于理想气体状态。所以,理想气体是从实际中抽象出来的假想气体。当实际气体在压力较低时,从微观角度可以认为:(a)分子间无相互作用力;(b)分子本身的体积为零。通常将这两点作为理想气体的基本假设条件。

1.1.3 摩尔气体常数

摩尔气体常数的数值可以通过实验求得。理论上,若将实验测定的 p 、 V_m 、 T 数值代入 $pV_m = RT$,即可算出 R 值。但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,而在压力趋于零时,数据不易测准,所以 R 值的确定,实际上是采用外推法来进行的。首先测量某些真实气体在一定温度 T 下,不同压力 p 时的摩尔体积 V_m ,然后将 pV_m 对 p 作图,外推到 $p \rightarrow 0$ 处,求出所对应的 pV_m 值,进而计算 R 值,如图 1.2 所示。实验表明,各种不同的气体不论温度如何,当压力趋近于零时, (pV_m/T) 均趋于一个共同的极限值 R , $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, R 称为摩尔气体常数。

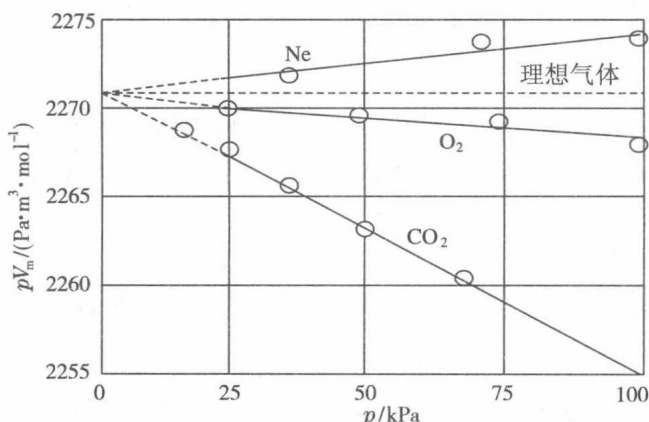


图 1.2 273.15 K 下 Ne、O₂、CO₂ 的 $pV_m - p$ 等温线

1.2 理想气体混合物

各种气体能按任意比例混合形成均匀的气体混合物。人们在生产和生活实践中遇到的大多数气体都是气体混合物,如空气就是由 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 及惰性气体等组成的。本节讨论气体混合物的 p 、 V 和 T 的关系。

1.2.1 理想气体混合物组成的表示方法

混合物比纯物质多了组成变量。组成有多种表示法,这里仅介绍其中的三种。

(1) 摩尔分数 x 或 y 物质 B 的摩尔分数定义为

$$x_B (\text{或 } y_B) = n_B / \sum_A n_A \quad (1.3)$$

即物质 B 的摩尔分数等于 B 的物质的量与混合物总的物质的量之比,其量纲为 1。显然, $\sum_B x_B = 1$ 或 $\sum_B y_B = 1$ 。本书对气体混合物的摩尔分数用 y 表示,对液体混合物的摩尔分数用 x 表示,以便区分。

(2) 质量分数 ω_B 物质 B 的质量分数定义为

$$\omega_B = m_B / \sum_A m_A \quad (1.4)$$

即物质 B 的质量分数等于 B 的质量与混合物的总质量之比,其量纲为 1。显然

$$\sum_B \omega_B = 1$$

(3) 体积分数 φ_B 物质 B 的体积分数定义为

$$\varphi_B = x_B V_{m,B}^* / \left(\sum_A x_A V_{m,A}^* \right) \quad (1.5)$$

式中, $V_{m,A}^*$ 表示在混合气体的温度、压力下,纯物质 A 的摩尔体积。因此,物质 B 的体积分数等于混合前纯 B 的体积与混合前各纯组分体积总和之比,其量纲为 1, $\sum_B \varphi_B = 1$ 。

1.2.2 理想气体状态方程对于理想气体混合物的应用

如前所述,由于理想气体的分子之间没有相互作用,分子本身又没有体积,故理想气体的 p 、 V 、 T 性质与气体的种类无关。因此,在混合气体中,理想气体的 p 、 V 、 T 性质并不改变。所以,理想气体混合物的状态方程为

$$pV = nRT = \left(\sum_B n_B \right) RT$$

或

$$pV = \frac{m}{M_{\text{mix}}} RT$$

式中, n_B 为混合物中某种气体的物质的量, m 为混合物的总质量, M_{mix} 为混合物的摩尔质量。混合物的摩尔质量定义为

$$M_{\text{mix}} = \sum_B y_B M_B \quad (1.6)$$

M_B 为混合物中某种气体的摩尔质量,即混合物的摩尔质量等于各物质的摩尔质

量与其摩尔分数的乘积之和。

混合物中任一物质 B 的质量 $m_B = n_B M_B$ ，又 $n_B = y_B n$ ，所以，混合物的总质量 m 与 M_{mix} 的关系为

$$m = \sum_B m_B = \sum_B n_B M_B = n \sum_B y_B M_B = n M_{\text{mix}}$$

所以

$$M_{\text{mix}} = m/n = \sum_B m_B / \sum_B n_B \quad (1.7)$$

即混合物的摩尔质量又等于混合物的总质量除以混合物总的物质的量。

1.2.3 道尔顿分压定律

为了热力学计算的方便，人们提出了一个既适用于理想气体混合物，又适用于真实气体混合物的分压力定义：在总压力为 p 的气体混合物中，任一组分 B 的分压力 p_B 等于在混合气体中的物质的量分数 y_B 与总压力 p 的乘积。即

$$p_B = y_B p \quad (1.8a)$$

$$y_B = \frac{n_B}{\sum_A n_A} \quad (1.8b)$$

显然

$$\sum_A y_A = 1$$

所以

$$p = \sum_B p_B \quad (1.9)$$

即任意的混合气体中，各组分分压力之和等于系统的总压力。所以，可以把分压力 p_B 看作组分气体 B 对总压力的贡献。

对于理想气体混合物，有

$$p_B = n_B RT/V \quad (1.10)$$

即理想气体混合物中某一组分 B 的分压力等于该组分单独存在于混合气体的温度 T 及总体积 V 的条件下所具有的压力。混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生压力的总和，这就是道尔顿分压定律。应当指出：道尔顿分压定律严格来说只适用于理想气体混合物，但对于低压下的真实气体混合物也可以近似适用。在压力相对较高时，分压定律不再适用。

例 1.1 某气柜内贮有气体烃类混合物，其压力 p 为 104364 Pa，气体中含有水蒸气，水蒸气的分压力为 3399.72 Pa。现将湿混合气体用干燥剂脱水后使用，脱水后的干气中水含量可忽略。问：每 1000 摩尔湿气体需脱去多少千克

的水?

解:用 W 表示湿烃类混合物中的水蒸气。利用分压力定义,首先求出湿混合气体中水的物质的量分数

$$y_w = p_w/p = 3399.72 \text{ Pa}/104364 \text{ Pa} = 0.0326$$

再根据

$$y_w = \frac{n_w}{\sum_B n_B}$$

$$n_w = y_w \sum_B n_B = 0.0326 \times 1000 \text{ mol} = 32.6 \text{ mol}$$

则所需脱去水的质量为

$$m_w = n_w M_w = 32.6 \text{ mol} \times 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.587 \text{ kg}$$

1.2.4 阿马加分体积定律

对理想气体混合物,根据理想气体状态方程 $pV=nRT$,有

$$V = \frac{nRT}{p} = (n_A + n_B + n_C + \dots) \frac{RT}{p} \quad (1.11)$$

定义 $n_B RT/p$ 为组分 B 的分体积,用符号 V_B 表示,即 V_B 是组分 B 在混合气体的温度 T 、总压 p 下单独存在时所占有的体积。所以,对理想气体混合物中任意组分气体 B ,分体积可表示为

$$V_B = n_B RT/p$$

显然,混合气体的总体积等于各组分的分体积的总和,即

$$V = \frac{n_A RT}{p} + \frac{n_B RT}{p} + \frac{n_C RT}{p} + \dots = V_A + V_B + V_C + \dots \quad (1.12)$$

上式就是阿马加分体积定律的数学式,它表示理想气体混合物的总体积 V 等于各组分气体分体积之和。同道尔顿分压定律一样,它严格适用于理想气体混合物,亦可用于低压混合气体的近似计算。

1.3 真实气体及其状态方程

随着生产与科研的不断发展,高压、低温技术已日益广泛应用。用理想气体状态方程来描述气体的 p 、 V 、 T 的关系,已经远不能适应发展的需要。为了描述真实气体 p 、 V 、 T 的性质,历史上曾提出过上百种状态方程。这里主要介绍范德华方程,简述维里方程。

1.3.1 真实气体与理想气体的偏差

一定温度下理想气体的 pV_m 值是不随压力变化的,而真实气体的 pV_m 却随