

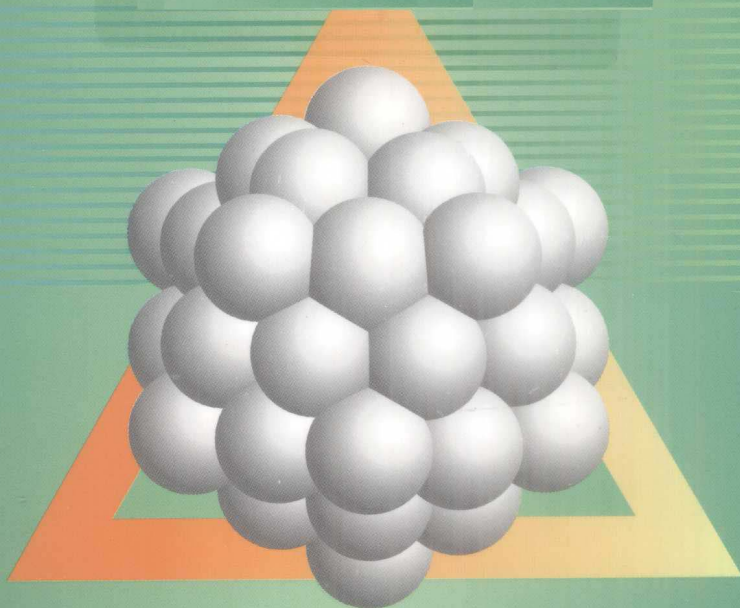
高等学校教材

物理化学

Physical Chemistry

(简明版)

天津大学物理化学教研室 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

物理化学

Wuli Huaxue

(简明版)



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是在天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》第五版(面向 21 世纪课程教材、普通高等教育“十一五”国家级规划教材)的基础上精简编写而成的,以满足学时数较少的化学化工类、非化学类专业的教学需求。

本书共分十章,包括:气体的 pVT 关系、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、界面现象、化学动力学和胶体化学。

本书可作为化学、化工、制药、材料、环境、生物、医学、药学、食品、能源、地质等有关专业的教学用书,也可供相关专业研究生及科研和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学:简明版/天津大学物理化学教研室编.

—北京:高等教育出版社,2010.7

ISBN 978-7-04-029178-0

I. ①物… II. ①天… 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(2010)第 092363 号

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 廊坊市科通印业有限公司

开 本 787×960 1/16
印 张 30.5
字 数 570 000

购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2010 年 7 月第 1 版
印 次 2010 年 7 月第 1 次印刷
定 价 36.40 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 29178-00

序

化学作为一门中心学科,它的实用性和创造性以及它的核心知识已经应用到自然科学的方方面面,它与其他学科相互结合、相互交叉与渗透,在许多学科领域里发挥了重要的作用。物理化学是化学的基础学科之一,物理化学课程是许多涉及化学的学生必修的基础课,因此历来受到广大师生的高度重视。本书是在天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》第五版(面向 21 世纪课程教材、普通高等教育“十一五”国家级规划教材)的基础上精简编写而成的,以满足学时数较少的化学化工类和非化学类专业的教学需求。本书删去了原《物理化学》第五版中“量子力学基础”和“统计热力学初步”两章,其他各章在内容的广度及深度上也做了适当调整,使之便于教师教学和学生自学习。

本书可作为化学、化工、制药、材料、环境、生物、医学、药学、食品、能源、地质等有关专业学生的教学用书,也可作为相关专业研究生及科研和工程技术人员的参考用书。

本书严格贯彻执行我国国家标准及 ISO 国际标准关于物理量的表示及运算规则的规定,采用国际单位制及我国规定的法定计量单位。同时书中许多名词和术语的解释及定义参考了 IUPAC 的相关规定。

本书共分为十章,参加编写工作的有周亚平(第一、五、七、八章),刘俊吉(第二、三、六、十章),李松林(第四、九章)。全书插图全部由李松林绘制。

本书配有多媒体教学光盘,并同时出版包括该书全部习题解答的配套参考书,以方便教师的教学和学生自学。

欢迎广大读者使用、关注本书,并提出宝贵意见。

编者

2009-10-21

于 天津大学

目 录

第一章 气体的 pVT 关系	1
§ 1.1 理想气体状态方程	2
1. 理想气体状态方程	2
2. 理想气体模型	3
§ 1.2 理想气体混合物	4
1. 混合物的组成	4
2. 理想气体状态方程对理想气体混合物的应用	4
3. 道尔顿定律	5
4. 阿马加定律	6
§ 1.3 真实气体的液化及临界参数	7
1. 液体的饱和蒸气压	7
2. 临界参数	8
3. 真实气体的 $p-V_m$ 图及气体的液化	9
§ 1.4 真实气体状态方程	10
1. 真实气体的 pV_m-p 图及波义尔温度	10
2. 范德华方程	12
3. 维里方程	13
§ 1.5 对应状态原理及普遍化压缩因子图	14
1. 压缩因子	14
2. 对应状态原理	15
3. 普遍化压缩因子图	16
本章小结	17
习题	18
第二章 热力学第一定律	21
§ 2.1 基本概念及术语	22
1. 系统与环境	22
2. 状态与状态函数	22
3. 过程与途径	24
4. 功和热	24

5. 热力学能	26
§ 2.2 热力学第一定律	26
1. 热力学第一定律	26
2. 封闭系统热力学第一定律的数学形式	27
3. 焦耳实验	27
§ 2.3 恒容热、恒压热及焓	28
1. 恒容热 (Q_V)	28
2. 恒压热 (Q_p) 及焓	29
3. $Q_V = \Delta U$ 与 $Q_p = \Delta H$ 关系式的意义	29
§ 2.4 摩尔热容	31
1. 摩尔定容热容 ($C_{V,m}$)	31
2. 摩尔定压热容 ($C_{p,m}$)	32
3. $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系	34
4. $C_{p,m}$ ($C_{V,m}$) 随 T 的变化	36
5. 平均摩尔热容	36
§ 2.5 相变焓	37
1. 摩尔相变焓	38
2. 摩尔相变焓随温度的变化	40
§ 2.6 化学反应焓	41
1. 反应进度	42
2. 摩尔反应焓	43
3. 标准摩尔反应焓	43
4. $Q_{p,m}$ 与 $Q_{V,m}$ 的关系	45
§ 2.7 标准摩尔反应焓的计算	46
1. 标准摩尔生成焓	46
2. 标准摩尔燃烧焓	48
3. $\Delta_r H_m^\ominus$ 随 T 的变化——基希霍夫公式	49
4. 非恒温反应过程热的计算举例	52
§ 2.8 可逆过程与可逆体积功	54
1. 可逆过程	54
2. 可逆体积功的计算	58
§ 2.9 节流膨胀与焦耳-汤姆逊实验	61
1. 焦耳-汤姆逊实验	61
2. 节流膨胀的热力学特征	61
本章小结	62

习题	63
第三章 热力学第二定律	67
§ 3.1 热力学第二定律	68
1. 自发过程	68
2. 热、功转换	68
3. 热力学第二定律	70
§ 3.2 卡诺循环与卡诺定理	71
1. 卡诺循环	71
2. 卡诺定理	73
§ 3.3 熵与克劳修斯不等式	75
1. 熵的导出	75
2. 克劳修斯不等式	77
3. 熵增原理	78
§ 3.4 熵变的计算	79
1. 单纯 pVT 变化过程熵变计算	79
2. 相变化过程熵变计算	84
3. 环境熵变计算	86
§ 3.5 热力学第三定律及化学变化过程熵变的计算	87
1. 热力学第三定律	88
2. 规定熵与标准熵	88
3. 标准摩尔反应熵	90
§ 3.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	92
1. 亥姆霍兹函数	92
2. 吉布斯函数	94
3. ΔA 及 ΔG 的计算	95
§ 3.7 热力学基本方程及麦克斯韦关系式	96
1. 热力学基本方程	96
2. U, H, A, G 的一阶偏导数关系式	98
3. 麦克斯韦关系式	99
4. 其他重要的热力学关系式	100
§ 3.8 热力学第二定律在单组分系统相平衡中的应用	105
1. 克拉佩龙方程	105
2. 克劳修斯-克拉佩龙方程	107
本章小结	109
习题	110

第四章 多组分系统热力学	115
§ 4.1 偏摩尔量	116
1. 问题的提出	116
2. 偏摩尔量	117
3. 偏摩尔量的测定法举例	118
4. 偏摩尔量与摩尔量的差别	119
5. 吉布斯-杜亥姆方程	120
6. 偏摩尔量之间的函数关系	121
§ 4.2 化学势	121
1. 化学势的定义	121
2. 多相多组分系统的热力学基本方程	122
3. 化学势判据及应用举例	123
§ 4.3 气体组分的化学势	125
1. 纯理想气体的化学势	125
2. 理想气体混合物中任一组分的化学势	126
3. 纯真实气体的化学势	126
4. 真实气体混合物中任一组分的化学势	127
§ 4.4 逸度及逸度因子	129
1. 逸度及逸度因子	129
2. 逸度因子的计算及普遍化逸度因子图	130
3. 路易斯-兰德尔逸度规则	131
§ 4.5 拉乌尔定律和亨利定律	133
1. 拉乌尔定律	133
2. 亨利定律	133
3. 拉乌尔定律和亨利定律的微观解释	134
4. 拉乌尔定律与亨利定律的对比	135
§ 4.6 理想液态混合物	137
1. 理想液态混合物	137
2. 理想液态混合物中任一组分的化学势	137
3. 理想液态混合物的混合性质	138
§ 4.7 理想稀溶液	140
1. 溶剂的化学势	140
2. 溶质的化学势	141
3. 其他组成标度表示的溶质的化学势	142
4. 溶质化学势表示式的应用举例——分配定律	143

§ 4.8 活度及活度因子	144
1. 真实液态混合物	144
2. 真实溶液	145
§ 4.9 稀溶液的依数性	147
1. 溶剂蒸气压下降	147
2. 凝固点降低(析出固态纯溶剂)	147
3. 沸点升高(溶质不挥发)	150
4. 渗透压	151
本章小结	153
习题	154
第五章 化学平衡	158
§ 5.1 化学反应的方向及平衡条件	158
§ 5.2 理想气体反应的等温方程及标准平衡常数	160
1. 理想气体反应的等温方程	160
2. 理想气体反应的标准平衡常数	161
3. 相关化学反应标准平衡常数之间的关系	162
4. 有纯凝聚态物质参加的理想气体化学反应	163
5. 理想气体反应平衡常数的不同表示法	164
§ 5.3 平衡常数及平衡组成的计算	165
1. $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 K^\ominus 的计算	165
2. K^\ominus 的实验测定及平衡组成的计算	165
§ 5.4 温度对标准平衡常数的影响	168
1. 范特霍夫方程	168
2. $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度变化时 K^\ominus 的计算	169
3. $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度变化时 K^\ominus 的计算	170
§ 5.5 其他因素对理想气体反应平衡移动的影响	172
1. 压力对理想气体反应平衡移动的影响	172
2. 惰性组分对平衡移动的影响	173
3. 增加反应物的量对平衡移动的影响	174
* § 5.6 同时反应平衡组成的计算	176
§ 5.7 真实气体反应的化学平衡	177
本章小结	178
习题	178
第六章 相平衡	184
§ 6.1 相律	184

1. 基本概念	185
2. 相律	185
3. 几点说明	187
§ 6.2 单组分系统相图	188
§ 6.3 二组分系统理想液态混合物的气-液平衡相图	191
1. 压力-组成图	192
2. 杠杆规则	194
3. 温度-组成图	195
§ 6.4 二组分真实液态混合物的气-液平衡相图	196
1. 压力-组成图	197
2. 温度-组成图	200
* § 6.5 精馏原理	201
§ 6.6 二组分液态部分互溶及完全不互溶系统的气-液平衡相图	202
1. 部分互溶液体的相互溶解度	202
2. 共轭溶液的饱和蒸气压	203
3. 部分互溶系统的温度-组成图	204
4. 完全不互溶系统的温度-组成图	206
§ 6.7 二组分固态不互溶系统液-固平衡相图	207
1. 相图的分析	208
2. 热分析法	210
3. 溶解度法	211
§ 6.8 生成化合物的二组分凝聚系统相图	213
1. 生成稳定化合物系统	213
2. 生成不稳定化合物系统	214
§ 6.9 二组分固态互溶系统液-固平衡相图	215
1. 固态完全互溶系统	215
2. 固态部分互溶系统	217
本章小结	219
习题	220
第七章 电化学	226
§ 7.1 电极过程、电解质溶液及法拉第定律	227
1. 电解池和原电池	227
2. 电解质溶液和法拉第定律	228
§ 7.2 离子的迁移数	230
1. 离子的电迁移与迁移数的定义	230

2. 离子迁移数的测定方法	232
§ 7.3 电导、电导率和摩尔电导率	234
1. 定义	234
2. 电导的测定	235
3. 摩尔电导率与浓度的关系	236
4. 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率	237
5. 电导测定的应用	239
§ 7.4 电解质溶液的活度、活度因子及德拜-休克尔极限公式	240
1. 平均离子活度和平均离子活度因子	241
2. 离子强度	243
3. 德拜-休克尔极限公式	244
§ 7.5 可逆电池及其电动势的测定	247
1. 可逆电池	248
2. 电池电动势的测定	250
§ 7.6 原电池热力学	251
1. 可逆电动势与电池反应的吉布斯函数变	251
2. 由原电池电动势的温度系数计算电池反应的摩尔焓变	252
3. 由原电池电动势及电动势的温度系数计算电池反应的摩尔焓变	252
4. 计算原电池可逆放电时的反应热	253
5. 能斯特方程	254
§ 7.7 电极电势和液体接界电势	255
1. 电极电势	255
2. 原电池电动势的计算	260
3. 液体接界电势及其消除	261
§ 7.8 电极的种类	263
1. 第一类电极	263
2. 第二类电极	265
3. 第三类电极	266
4. 离子选择性电极	267
§ 7.9 原电池的设计	268
1. 氧化还原反应	269
2. 中和反应	270
3. 沉淀反应	270
4. 扩散过程——浓差电池	271
5. 化学电源	272

§ 7.10	分解电压	276
§ 7.11	极化作用	278
1.	电极的极化	278
2.	测定极化曲线的方法	279
3.	电解池与原电池极化的差别	280
§ 7.12	电解时的电极反应	281
	本章小结	282
	习题	283
第八章	界面现象	288
§ 8.1	界面张力	289
1.	液体的表面张力、表面功及表面吉布斯函数	289
2.	热力学公式	291
3.	界面张力及其影响因素	292
§ 8.2	弯曲液面的附加压力及其后果	294
1.	弯曲液面的附加压力——拉普拉斯方程	294
2.	微小液滴的饱和蒸气压——开尔文方程	298
3.	亚稳状态及新相的生成	299
§ 8.3	固体表面	303
1.	物理吸附与化学吸附	304
2.	等温吸附	305
3.	吸附经验式——弗罗因德利希公式	306
4.	朗缪尔单分子层吸附理论及吸附等温式	306
5.	吸附热力学	310
§ 8.4	固-液界面	311
1.	接触角与杨氏方程	312
2.	润湿现象	312
3.	固体自溶液中的吸附	315
§ 8.5	溶液表面	317
1.	溶液表面的吸附现象	317
2.	表面过剩浓度与吉布斯吸附等温式	318
3.	表面活性物质在吸附层的定向排列	320
4.	表面活性剂	322
	本章小结	327
	习题	328
第九章	化学动力学	331

§ 9.1	化学反应的反应速率及速率方程	332
1.	反应速率的定义	332
2.	基元反应和非基元反应	334
3.	基元反应的速率方程——质量作用定律	335
4.	化学反应速率方程的一般形式,反应级数	337
5.	用气体组分的分压表示的速率方程	338
6.	反应速率的测定	339
§ 9.2	速率方程的积分形式	340
1.	零级反应	340
2.	一级反应	341
3.	二级反应	343
4.	n 级反应	346
5.	小结	347
§ 9.3	速率方程的确定	348
1.	尝试法	348
2.	半衰期法	350
3.	初始速率法	352
4.	隔离法	353
§ 9.4	温度对反应速率的影响,活化能	353
1.	阿伦尼乌斯方程	353
2.	活化能	356
3.	活化能与反应热的关系	357
§ 9.5	典型复合反应	358
1.	对行反应	359
2.	平行反应	362
3.	连串反应	364
§ 9.6	复合反应速率的近似处理法	366
1.	选取控制步骤法	366
2.	平衡态近似法	367
3.	稳态近似法	369
4.	非基元反应的表现活化能与基元反应的活化能之间的关系	372
§ 9.7	链反应	373
1.	单链反应的特征	373
2.	由单链反应的机理推导反应速率方程	374
3.	支链反应与爆炸	375

§ 9.8 气体反应的碰撞理论	376
1. 气体反应的碰撞理论	376
*2. 碰撞理论与阿伦尼乌斯方程的比较	378
§ 9.9 势能面与过渡状态理论	380
1. 势能面	380
2. 反应途径	381
3. 活化络合物	383
4. 艾林方程	383
5. 艾林方程的热力学表示式	384
§ 9.10 溶液中反应	386
§ 9.11 光化学	388
1. 光化反应的初级过程、次级过程和猝灭	389
2. 光化学定律	390
3. 光化学反应的机理与速率方程	392
§ 9.12 催化作用的通性	394
1. 引言	394
2. 催化剂的基本特征	394
3. 催化反应的一般机理及速率常数	396
4. 催化反应的活化能	396
§ 9.13 酶催化反应	398
§ 9.14 多相催化反应	401
1. 催化剂表面上的吸附	401
2. 多相催化反应的步骤	403
3. 表面反应控制的气-固相催化反应动力学	404
本章小结	406
习题	408
第十章 胶体化学	415
§ 10.1 溶胶的制备	417
1. 分散法	418
2. 凝聚法	418
3. 溶胶的净化	420
§ 10.2 溶胶的光学性质	420
1. 丁铎尔效应	420
2. 瑞利公式	421
3. 超显微镜与粒子大小的近似测定	422

§ 10.3 溶胶的动力学性质	423
1. 布朗运动	423
2. 扩散	425
3. 沉降与沉降平衡	426
§ 10.4 溶胶的电学性质	427
1. 电动现象	427
2. 扩散双电层理论	430
3. 溶胶的胶团结构	434
§ 10.5 溶胶的稳定与聚沉	436
1. 溶胶的经典稳定理论——DLVO 理论	436
2. 溶胶的聚沉	438
§ 10.6 乳状液	441
1. 乳状液的分类及鉴别	441
2. 乳状液的稳定	442
3. 乳状液的去乳化	444
本章小结	445
习题	445
参考书目	448
附录一 国际单位制	449
附录二 希腊字母表	452
附录三 基本常数	453
附录四 换算因子	454
附录五 元素的相对原子质量表(2005)	455
附录六 某些物质的临界参数	457
附录七 某些气体的范德华常数	458
附录八 某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	459
附录九 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准 摩尔熵及摩尔定压热容	460
附录十 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	465
索引	466

第一章

气体的 pVT 关系

自然界中物质的聚集状态一般可分为三种：气体、液体和固体。气体与液体均可流动，统称为流体；液体和固体又统称为凝聚态。无论物质处于哪一种状态，都有许多宏观性质，如压力 p 、体积 V 、温度 T 、密度 ρ 和热力学能 U ，等等。众多宏观性质中， p 、 V 、 T 三者是物理意义非常明确、又易于直接测量的基本性质。对于由一定量纯物质组成的均相流体（如气体、液体）， p 、 V 、 T 中任意两个量确定后，第三个量即随之确定，此时就说物质处于一定的状态。处于一定状态的物质，各种宏观性质都有确定的值和确定的关系^①。联系 p 、 V 、 T 之间关系的方程称为**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。

液体和固体这两种凝聚态，其体积随压力和温度变化很小，即等温压缩率 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 和体膨胀系数 $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 都很小，故在通常的物理化学计算中常忽略其体积随压力和温度的变化。与凝聚态相比，气体在改变 p 、 T 时， V 变化较大，具有较大的 κ_T 和 α_V 值。因此通常物理化学中只讨论气体的状态方程，并将气体分为理想气体和真实气体分别加以讨论。

^① 关于状态与性质的详细讨论见第二章。

§ 1.1 理想气体状态方程

1. 理想气体状态方程

对理想气体的研究,可追溯到17世纪中叶。当时人们在测量低压气体性质时,发现了三个对各种纯气体在低压时都适用的经验规律:

(1) 波义尔(Boyle R)定律 1662年波义尔发现,在物质的量和温度恒定的条件下,气体的体积与压力成反比,即

$$pV = \text{常数} \quad (n, T \text{ 一定})$$

(2) 盖-吕萨克(Gay J-Lussac J)定律 100多年以后,盖-吕萨克在1808年提出,当物质的量和压力恒定时,气体的体积与热力学温度成正比,即

$$V/T = \text{常数} \quad (n, p \text{ 一定})$$

(3) 阿伏加德罗(Avogadro A)定律 1869年阿伏加德罗提出,在相同的温度、压力下,1 mol任何气体占有相同体积,即

$$V/n = \text{常数} \quad (T, p \text{ 一定})$$

在以上三个定律的基础上,人们归纳出一个对各种纯低压气体都适用的气体状态方程:

$$pV = nRT \quad (1.1.1a)$$

并将其称为**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 是一个对各种气体都适用的比例常数,称为**摩尔气体常数**,经精确实验测定得到

$$R = 8.314\,472 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

因 $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ J}$,所以又有

$$R = 8.314\,472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在一般计算中,可取 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。因为摩尔体积 $V_m = V/n$, n 又等于气体的质量 m 与摩尔质量 M 之比 m/M ,所以理想气体状态方程还可变换为以下两种形式:

$$pV_m = RT \quad (1.1.1b)$$

$$\rho V_m = (m/M)RT \quad (1.1.1c)$$

而密度 $\rho = m/V$,故通过式(1.1.1a, b, c)可进行气体 p 、 V 、 T 、 n 、 m 、 M 、 ρ 各种性质之间的相关计算。

例 1.1.1 用管道输送天然气,当输送压力为200 kPa,温度为25 °C时,管道内天然气的密度为多少?假设天然气可看作是纯甲烷。