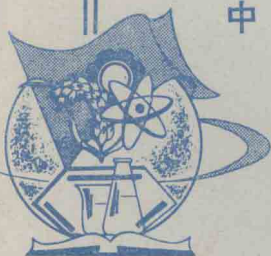


中等专业学校试用教材



物理化学

北京化工学校等合编

庄宏鑫 主编

化学工业出版社

中等专业学校试用教材

物 理 化 学

北京化工学校等合编

庄宏鑫 主编

化学工业出版社

本书系根据化学工业部1978年制定的中等专业学校“物理化学教材编写大纲（修订稿）”规定内容编写而成。

全书内容包括：绪论，气体，热力学基础，化学平衡，相平衡，溶液，电化学，化学动力学，物质结构等共八章。一至七章是在化学工业出版社1966年2月北京新1版中等专业学校教材《物理化学》的基础上修订的，主要增加了一些补充解释，第八章为新增的内容，每章末增编了习题，以便选用练习。

本书可作为中等专业学校化工工艺专业，分析专业的试用教材，亦可供化工技工学校，业余学校的师生和具有初中以上文化水平的化工厂职工学习参考。

中等专业学校试用教材

物 理 化 学

北京化工学校等合编

庄宏鑫 主编

*

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张12³/₄字数293千字印数1—30,870

1980年11月北京第1版1980年11月北京第1次印刷

书号15063·3062(K-228)定价1.00元

前 言

本书是根据化学工业部一九七八年七月制定的中等专业学校“物理化学教材编写大纲（修订稿）”规定内容编写的。

依据教学计划和培养目标，并注意到中学有关课程内容的改革，从学生今后实际水平出发，以及适应我国化学工业发展的要求，对1966年版中等专业学校教材《物理化学》作了相应的修订：主要增加了某些阐释以及一些概念原理的推广应用，并增编了“物质结构基础”一章。考虑到化工工艺和分析化学两类不同专业的要求，编入内容的范围略为广泛一些，以便根据不同专业在实际教学使用中作适当取舍。

由于未决定编写相配合的物理化学习题集，故在每章末增编了习题，以供选用练习。

本书由北京化工学校庄宏鑫同志主编，并负责编写绪论和第八章，湖南化工学校林熹同志负责一至七章的修订。初稿编出后，由泸州化专刘义显同志与庄宏鑫同志共同审阅、讨论，最后全稿由庄宏鑫同志修改定稿。

限于编者水平，时间仓促，更兼大多数中等专业学校物理化学教学中断多年，未能广泛征求意见，集思广益，书中必然存在不少缺点和错误，亟盼各校在使用过程中，提出修改意见。

编者

1979年9月于北京

目 录

前言

绪论	1
----------	---

第一章 气体	3
--------------	---

第一节 气体基本定律	4
第二节 理想气体和理想气体状态方程式	6
第三节 分压定律和分体积定律	12
第四节 气体分子运动理论	18
第五节 真实气体	22
第六节 气体液化	28
第七节 对比状态定律和压缩因子	29
习题	35

第二章 热力学基础	38
-----------------	----

第一节 基本概念	39
第二节 热力学第一定律	43
第三节 热函	44
第四节 热容	45
第五节 气体的热容	48
第六节 热量计算	50
第七节 可逆过程与最大功	52
第八节 热力学第一定律对理想气体的应用	55
第九节 热力学第一定律对相变过程的应用	63
第十节 恒容热效应与恒压热效应	65
第十一节 热化学方程式	66
第十二节 盖斯定律	69
第十三节 生成热	72
第十四节 燃烧热	77

第十五节	热效应与温度的关系	81
第十六节	自发过程和热力学第二定律	84
第十七节	熵	86
第十八节	卡诺循环	94
第十九节	等温等容位	96
第二十节	等温等压位	98
第二十一节	理想气体的等压位	100
第二十二节	偏克分子量、化学位	103
习题		106
第三章	化学平衡	109
第一节	化学反应的平衡常数与等温方程式	109
第二节	反应自发方向的判断	112
第三节	平衡常数 K_P 、 K_o 及其关系	114
第四节	标准生成等压位和反应的标准等压位改变	120
第五节	平衡常数和平衡组成	122
第六节	多相反应的平衡	129
第七节	平衡常数与温度的关系	132
第八节	高压下气体和浓溶液中反应的化学平衡	137
习题		140
第四章	相平衡	144
第一节	基本概念	144
第二节	相律	146
第三节	单组分体系——水的相图	148
第四节	单组分体系两相平衡时温度与压强的关系	151
第五节	简单双组分凝聚体系相图	157
第六节	相图应用的简单举例	162
第七节	形成稳定化合物的双组分体系	167
第八节	三组分体系的组成表示法	168
第九节	三组分体系等温截面图的简例	170

习题	173
第五章 溶液	175
第一节 概述	175
第二节 理想溶液	178
第三节 真实溶液对理想溶液的偏差	179
第四节 气—液平衡组成的计算	181
第五节 正常类型溶液的沸点—组成图	185
第六节 蒸馏与分馏原理	186
第七节 恒沸混合物及其分馏	188
第八节 不相溶液体混合物的蒸气压、水蒸气蒸馏	190
第九节 气体溶于液体中的溶液	192
第十节 分配定律和萃取	194
习题	198
第六章 电化学	201
第一节 法拉第定律	201
第二节 电导与比电导	204
第三节 当量电导	206
第四节 电导的测定	207
第五节 当量电导和溶液浓度的关系	211
第六节 离子独立移动定律	212
第七节 原电池、电极电势、液接电势和原电池电动势	214
第八节 电动势的测定	219
第九节 可逆电池	221
第十节 电池的记载方法	222
第十一节 讷恩斯特方程式	224
第十二节 标准电极电势和电极电势	225
第十三节 各类电极及电极电势的计算	228
第十四节 电池电动势及其有关计算	234
第十五节 浓差电池	240

第十六节	极化	241
第十七节	分解电压和超电压	243
第十八节	析出电势和超电势	245
习题		252
第七章	化学动力学	254
第一节	化学反应速度的表示法	255
第二节	反应分子数与反应级数	256
第三节	一级反应	259
第四节	二级反应	262
第五节	温度对反应速度的影响、活化能	265
第六节	多相化学反应	270
第七节	扩散作用	271
第八节	吸附作用	273
第九节	催化作用	278
习题		281
第八章	物质结构基础	284
第一节	微粒的波动性	285
第二节	波函数及其物理意义	295
第三节	电子的能级	299
第四节	四个量子数、电子云的图象	327
第五节	核外电子的排布——保里原理	336
第六节	价键理论	345
第七节	分子轨道理论	352
第八节	配位场理论	365
第九节	化学键电子相斥论	382
习题		397
附录:		
	国际单位制及换算因子	399
	人名对照表	400

绪 论

物理化学是物理和化学相互渗透，在自然科学的发展过程中形成的一门学科。物理化学概括地说：就是应用物理学的基本原理和方法来研究化学。例如应用物理学中的热力学原理来研究化学变化中的热效应以及热和功之间的关系等问题，构成了物理化学中的化学热力学部分；应用物理学中的电学原理和方法来研究电能和化学能的转化问题，形成了物理化学中的电化学内容；应用量子力学来研究化学变化中化学键的形式、变化等问题，发展为物理化学中的物质结构基础理论。

应用物理学的原理和方法来研究化学，对于探索和阐释化学变化的实质和揭示它的变化规律有着十分重要的作用。因此，物理化学可认为是论述化学基本原理的学科，也常称为理论化学或化学基本原理。在物理化学各个部分中所应用的研究方法，大致可分为热力学方法、统计学方法和量子理论方法。热力学方法是宏观的方法，主要是根据化学变化和状态变化过程中所产生的热效应和功之间所具有的普遍联系，在热力学定律的基础上，对化学反应的方向和平衡作一般判断，并解决宏观物理因素对反应平衡影响的普遍规律，在化学平衡、相平衡、溶液以及电化学等部分，都贯穿着热力学方法的应用，所以作为本书的主要内容。统计学方法是将几率的定律应用到所研究的大量质点所组成的体系上，根据中专物理化学的教学要求，仅在个别地方粗浅地引用这个方法，例如气体分子运动理论的论述和其基本方程的推导。量子理论方法是从微观粒子运

动的特点和基本规律应用到物质结构上来；虽然，一切化学变化的实质都与微观的物质结构相关，但限于中专的知识水平，物质结构基础部分，只初步介绍量子理论中最简单的一些研究方法和知识，作为其他专业课程所需的知识基础和初步能从微观来分析问题。

从上所述，本课程共分八章。第一章气体，其中有些内容与前置课程重复，例如气体基本定律，可适当删减。第二章至第五章为化学热力学部分，包括热力学的基础理论及应用于化学平衡及相平衡（包括溶液）等问题。第六章电化学，介绍化学能与电能的变化关系和规律。第七章为化学动力学，初步探讨反应历程和催化作用的问题。

为了学好物理化学，对本课程所涉及的物理、化学和数学的基础知识和运算技能要有一定的准备；虽然这些基础知识在前置课程已学习过，但如不联系本课程作必要的复习，往往在学习会上会造成困难以致不能很好理解。同时，在学习过程中还要重视习题的练习，这对加深理解物理化学的原理和概念以及提高运用能力都有较大的帮助。

第一章 气 体

我们通常接触到的物质是由大量分子聚集而成的。一般说来，物质有三种聚集状态，即气态、液态和固态。

气态的基本特征是分子间距离很大，分子间作用力很小，每个分子的运动很少受分子间作用力的影响。因此，气体可以充满整个容器，没有一定形状，容易被压缩。

固态的基本特征是组成固体的物质微粒（分子、原子或离子）间距离很小，相互作用力很大，使得这些微粒在通常情况下，只能以一定平衡位置为中心，作不规则的振动。因此，固体有一定形状和体积，很难被压缩。

液体性质介于气体和固体性质之间。与气体相比，液体中分子间作用力要大得多，而分子间距离要小得多。但是液体中分子仍然可以平动和转动，因而液体有流动性。在这点上，它与气体相似，故常将气体和液体统称流体。液体中分子的分布虽不象在固体中那样有规则，但也不象气体中的那样混乱无秩序。因此，液体有一定体积，也较难压缩，但没有一定形状，液体形状是随容器形状而定的。

物质以那种聚集状态存在，是由温度及压强等外界条件决定的。当条件改变时，物质常可以从一种聚集状态转变为另一种聚集状态。

物质三种聚集状态中以气体性质最为简单，对气体性质的研究开始得也较早，实验和理论探索所得成果也较完整，而且气体性质与后续章节的联系也较密切，本章中将讨论气体的一

般物理性质。

第一节 气体基本定律

自十七世纪至十九世纪初期，在实验研究中陆续地发现了一些气体性质所遵循的基本规律。我们称这些规律为气体基本定律。现在将这些定律分述如下：

波义尔 (Boyle) 定律 在一定温度下一定质量的气体，其体积与压强成反比。它可以用数学式表示如下：

$$Pv = k_1 \quad (1-1a)$$

式中 P 是压强， v 是一定质量的气体在一定温度时的体积。常数 k_1 的大小决定于温度、气体种类及其质量。如以 v_1 和 v_2 表示某气体在两种压强 P_1 和 P_2 时的体积，则 (1-1a) 式可写作：

$$P_1 v_1 = P_2 v_2 \text{ 或 } \frac{P_1}{P_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad (1-1b)$$

盖·吕萨克 (Gay-Lussac) 定律 在一定压强下一定质量的气体，其体积与绝对温度成正比。以数学式表示则为：

$$\frac{v}{T} = k_2 \quad (1-2a)$$

式中 T 为绝对温度，它与摄氏温度 t 的关系为： $T = 273.16 + t$ ；常数 k_2 的大小是由压强、气体种类及其质量决定的。如以 v_1 和 v_2 表示某气体在两个温度 T_1 和 T_2 时的体积，则 (1-2a) 式可写作：

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2} \quad (1-2b)$$

与上述关系相似，也发现一定质量的气体，当体积恒定时，其压强与绝对温度成正比，即：

$$\frac{P}{T} = k_3 \quad (1-3a)$$

常数 k_3 的大小决定于气体体积、种类及其质量。如以 P_1 和 P_2 表示气体在两个温度 T_1 和 T_2 时的压强，则(1-3a)式可写作：

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (1-3b)$$

前述的两个定律分别地表示了一定质量的气体在 P 、 v 、 T 三个物理量中，当一个固定时，另外两者之间的关系。这种关系也可以在平面坐标中用曲线表示出来。

波义尔定律所确定的气体压强与其体积间的函数关系是一个双曲线方程式。因此，当以压强为纵坐标，以体积为横坐标作图时，所得图象如图1-1。按照波义尔定律的条件，图中同一条曲线上各点的温度应该是相同的，所以每条曲线都称为等温线。不同曲线为不同温度时的等温线。

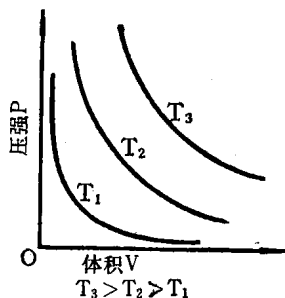


图 1-1 气体等温线

图1-1中 $T_3 > T_2 > T_1$ ，因为一定质量的某种气体在同一体积条件下比较时，温度越高，气体压强应该越大。

盖·吕萨克定律表明气体体积与绝对温度间是正比关系。当以体积为纵坐标，以绝对温度为横坐标作图时，所得应为通过坐标原点的直线。当然在温度较低时，物质就已经发生了聚集状态的转变；因而图1-2a中，温度较低以至于原点处，这些直线使用了虚线来表示。每一条线上的各点，气体压强具有一个恒定的值，因此每条线都称为等压线。因为一定质量的某

种气体在同一温度下，压强越低，气体体积越大，故图 1-2 a 中 $P_3 > P_2 > P_1$ 。

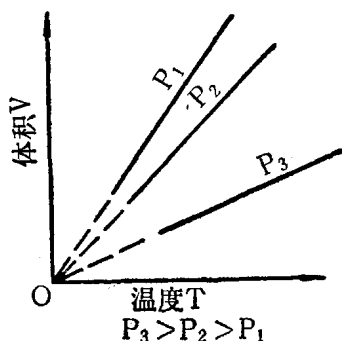


图 1-2a 气体等压线

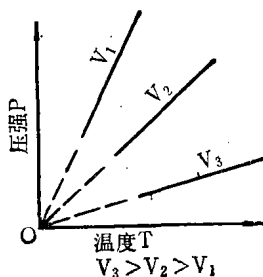


图 1-2b 气体等容线

同样根据压强与绝对温度的关系，可得出等容线的图象，如图 1-2b；图中的 $v_3 > v_2 > v_1$ 。

阿佛加德罗 (Avogadro) 定律 同温、同压下，各种气体当体积相同时，其中含有的分子数目也是相同的。或同温、同压下，分子数目相同的气体，其体积是相等的。

第二节 理想气体和理想气体状态方程式

理想气体 随着科学的发展，测量仪器也日益精密，人们就发现上述这些气体基本定律并不能在任何温度与压强条件下，很好地描述气体的行为。只有当温度较高而压强较低即气体十分稀薄时，气体基本定律才是较为适用的。在这种条件下，气体分子间的平均距离很远，分子间的作用力可以忽略，

而分子本身体积与气体体积相比较也是可以忽略的。为了深入探讨气体性质，在研究过程中提出了理想气体的假定：凡是在任何温度与压强下，都能严格地遵守气体基本定律的气体称为理想气体。这也就是说理想气体在任何条件下，分子本身体积与气体体积相比较都是可以忽略的，即把理想气体的分子当作是没有体积的质点；另外也假定分子之间不存在作用力。虽然理想气体仅仅是一种假定，但气体温度较高，压强越低，气体越稀薄时，其性质与理想气体的性质越相近。一般在常温常压下，把真实气体当作理想气体，运用理想气体的规律解决一些生产实际问题还是可以的。

理想气体状态方程式 波义尔定律和盖·吕萨克定律分别地表明了一定质量的气体在其压强、体积和温度间，一个固定时，另外两个物理量间的关系。把这两个定律结合起来，并运用阿佛加德罗定律，可以得出表示理想气体的压强、体积、温度和克分子数四者之间关系的方程式，称为理想气体状态方程式。

设有一定质量的理想气体，其最初压强为 P_1 ，温度为 T_1 ，体积为 v_1 。当其压强变为 P_2 ，

而温度为 T_2 时，其体积为 v_2 。现将这一变化分作两步来进行如图1-3所示：首先在 T_1 恒温下，使气体压强变为 P_2 ，此时气体体积为 v' 。按照波义尔定律：

$$P_1 v_1 = P_2 v'$$

而

$$v' = \frac{P_1 v_1}{P_2}$$

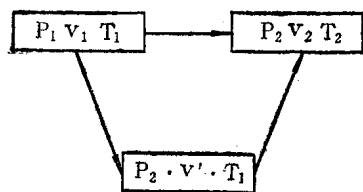


图 1-3 气体基本定律的关系

然后使气体在 P_2 恒压下，进一步变化至温度为 T_2 ，气体体积将从 v' 变化至 v_2 。根据盖·吕萨克定律：

$$\frac{v'}{T_1} = \frac{v_2}{T_2}$$

或

$$v' = \frac{T_1 v_2}{T_2}$$

显然可得如下关系

$$\frac{P_1 v_1}{P_2} = \frac{T_1 v_2}{T_2}$$

移项整理后得

$$\frac{P_1 v_1}{T_1} = \frac{P_2 v_2}{T_2} \quad (1-4)$$

对于这一定质量的理想气体，可以写出下列关系：

$$\frac{Pv}{T} = k \quad (1-5a)$$

或

$$Pv = kT \quad (1-5b)$$

式中 常数 k 的数值与气体种类及其质量有关。

对一克分子气体来说，(1-5b) 式中的体积为气体的克分子体积 V 。当把真实气体看作是理想气体时，按照阿佛加德罗定律可得出—克分子任何气体的体积（克分子体积）在同温同压下是相等的，这是因为—克分子的任何气体所含的分子数目是相同的，即都等于阿佛加德罗常数， 6.023×10^{23} 。因此，

(1-5b) 式中的 k 代之以 R ， R 为适用于—克分子理想气体的常数，称为理想气体常数或简称气体常数，其值与作为理想气体来看的各个真实气体的种类无关。这样 (1-5b) 式可写为：

$$PV = RT \quad (1-6)$$

按照同一定律也可得出在恒定温度和压强下，气体分子数目或克分子数增加时，气体体积应该成比例地增大。因此， n 克分子气体的体积 v ，应是其在同温同压下，克分子体积 V 的 n 倍，即

$$v = nV$$

或
$$V = v/n \quad (1-7)$$

把 (1-7) 式代入 (1-6) 式中时，可得出适用于 n 克分子的理想气体状态方程式：

$$Pv = nRT \quad (1-8)$$

由于

$$n = \frac{g}{M}$$

式中 g 为气体的质量， M 为该气体的克分子量，故 (1-8) 式也可写为

$$Pv = \frac{g}{M} RT \quad (1-9)$$

当以 v 除 (1-9) 式则得

$$P = \frac{gRT}{Mv}$$

而 g/v 为单位体积中气体质量，即密度 d ，故

$$P = \frac{dRT}{M}$$

或

$$d = \frac{PM}{RT} \quad (1-10)$$

理想气体常数的值 根据 (1-8) 式可知

$$R = \frac{Pv}{nT} \quad (1-11)$$