

成人高等教育自学辅导丛书

物理化学 自学指导

胡 林 主编
刘 尧 高一翔 赵廷富 编著

水利电力出版社

成人高等教育自学辅导丛书

物 理 化 学 自 学 指 导

胡 林 主编

刘 尧 高一翔 赵廷富 编著

水利电力出版社

内 容 提 要

本书是成人高等教育自学辅导丛书之一。书中重点介绍了物理化学的基本概念和基本理论。主要包括气体,热力学第一定律,热力学第二定律,溶液,相平衡,化学平衡,电化学,化学动力学,表面现象和胶体化学等。

本书在编写上的主要特点是便于自学。既可供自学者使用,亦可供电大、职大、函大、夜大等在校学生及教师参考。

成人高等教育自学辅导丛书 物理化学自学指导

胡 林 主编

刘尧 高一翔 赵廷富 编著

水利电力出版社出版

(北京三里河路6号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

水利电力出版社印刷厂印刷

*

787×1092毫米 32开本 19印张 420千字

1986年7月第一版 1986年7月北京第一次印刷

印数00001—16300册 定价3.90元

书号 7143·6037

前 言

当前，在经济体制改革和新技术革命挑战的形势下，智力开发的重要性更加突出了。我们迫切需要有一支高水平的职工队伍，以加速实现技术现代化，管理现代化，提高经济效益。这就要求在普遍提高职工的政治、文化、技术、业务素质的同时，尽快从现有职工中培养造就大批的专业技术干部和管理干部，形成一支在数量上能基本满足要求，质量上能掌握现代科学技术和经营管理知识，专业配套的职工队伍。可以说，大力加强职工教育，培养各类人才，是摆在我们面前的一项十分重要而又急迫的任务。

这套“成人高等教育自学辅导丛书”就是根据当前加强职工教育的形势和需要而专门组织编写的。

“丛书”以“面向实际，面向生产，为提高职工队伍素质，提高经济效益服务”作为编写指导思想；内容紧密结合成人高等教育理工类（或财经类）部分课程的教学大纲和电视大学及一些函授大学、职工大学、业余大学的教材；在布局、选材、体例和编写形式上尽量适应成人自学的特点。所以，非常适用于理工、财经类电视大学、职工大学、业余大学学员作为学习辅导书，或函授大学作为函授教材；对于广大自学读者，则是帮助他们通过自学高等考试的一种自学读本。

为了切合读者的实际需要，提高学习效果，“丛书”中的每一册都包括基本概念、重点和难点解释、典型例题分

析、总结或提示以及思考与练习等几部分内容，并配有适量的作业测验题（附答案）和电大试题选解。

这套丛书共包括十一门课程，十三册：

高等数学自学指导（上、下册）

线性规划自学指导

线性代数自学指导

概率论与数理统计自学指导

常微分方程自学指导

逻辑代数与BASIC语言自学指导

复变函数自学指导

微积分自学指导（财经类）

普通物理自学指导（上、下册）

普通化学自学指导

物理化学自学指导

本书是作者根据教学大纲的要求，参考了国内外一些主要教材，总结了几年来讲授与辅导电视大学及职工大学教学实践的基础上写成的。书中介绍了物理化学中的基本概念与基本理论。其中主要包括气体，热力学第一定律，热力学第二定律，溶液，相平衡，化学平衡，电化学，化学动力学，表面现象与胶体化学等。

本书的前三章和绪论由北京广播电视大学赵廷富同志编写，北京教育学院刘尧同志编写了第四、五、八章，北京教育学院崇文分院高一翔同志编写了六、七、九章。全书初稿完成后，承蒙北京工业学院熊楚才副教授审阅，并提出了许多宝贵意见。

参加这套书编写工作的都是有经验的高等学校教师或成人教育工作者，其中有些同志还讲授过电视大学的有关课程

或担任过电大辅导课主讲教师。“丛书”融汇了他们多年的教学经验和心得体会，更鲜明地具有电视教学及自学、辅导、函授多用的特色。

在编写过程中，我们得到各课程的有关教授和专家的关怀和指导，有些同志直接参予审阅、整理等工作，在此一并表示深切的谢意。

组织编写这类面向成人读者，自学、辅导、电教、函授多用的大专读本还是第一次，欢迎读者对“丛书”的内容、布局、结构、形式等提出宝贵意见，以帮助我们改进工作，提高“丛书”质量。

胡 林

1985年7月

目 录

绪 论	1
第一章 气体	3
1.1 理想气体状态方程	3
1.2 分压定律与分体积定律	9
1.3 范德华方程	11
1.4 真实气体的液化	16
1.5 对应状态原理与压缩因子图	21
第二章 热力学第一定律	53
2.1 热力学概论	53
2.2 热力学的基本概念	55
2.3 热力学第一定律	60
2.4 体积功	62
2.5 恒容热、恒压热与焓	69
2.6 热容	71
2.7 热力学第一定律对理想气体的应用	74
2.8 焦耳-汤姆逊效应	82
2.9 化学反应热效应	84
第三章 热力学第二定律	132
3.1 热力学第二定律	132
3.2 嫡	137
3.3 热力学第三定律	146
3.4 赫氏函数和吉氏函数	147
3.5 热力学关系式	153
3.6 偏摩尔量与化学位	158

第四章	化学平衡	205
4.1	化学反应的平衡条件	205
4.2	平衡常数	209
4.3	平衡常数的计算	211
4.4	一些因素对平衡的影响	213
4.5	非理想气体反应的化学平衡	217
第五章	溶液及相平衡	247
5.1	稀溶液的两个重要经验定律	248
5.2	理想溶液	250
5.3	稀溶液	252
5.4	非理想溶液	260
5.5	相平衡	262
第六章	电化学	309
第 I 部分	电解质溶液	309
6.1	电解质溶液的电导	310
6.2	电导与离子浓度的关系	315
6.3	电导与离子运动的关系——离子的电迁移	317
6.4	电解质溶液的活度和活度系数	320
6.5	电解质溶液理论简介	322
6.6	电导测定的应用	324
第 II 部分	原电池	342
6.7	可逆电池及电池反应	342
6.8	韦思顿标准电池	345
6.9	电池电动势的来源	346
6.10	电极电势及电极种类	348
6.11	可逆电池的热力学及能斯特方程	352
6.12	原电池电动势的测定	357
6.13	电极电位与电池电动势的应用	358
6.14	浓差电池	361

第III部分 电解与极化作用	387
6.15 电解池和电解定律	387
6.16 分解电压	390
6.17 电解时的极化作用	392
6.18 电解时的电极产物	395
第七章 表面现象	415
7.1 表面自由焓和表面张力	415
7.2 液体的铺展与润湿现象	418
7.3 弯曲液面下的附加压力及其有关现象	419
7.4 气体在固体表面上的吸附	424
7.5 等温吸附公式	425
7.6 溶液的表面吸附及其公式	430
第八章 化学动力学	453
8.1 基本概念	454
8.2 反应速率与浓度的关系	457
8.3 温度对反应速率的影响	467
8.4 复杂反应的速率与机理	473
8.5 反应速率理论	482
8.6 溶液中的反应	490
8.7 催化作用	492
第九章 胶体化学	521
9.1 分散体系的分类和胶体的制备	521
9.2 溶胶的光学性质	523
9.3 溶胶的动力性质	524
9.4 溶胶的电学性质	528
9.5 溶胶粒子的结构	531
9.6 憎液溶胶的稳定性和聚沉作用	533
练习题答案	551
自我检查题答案	560

附录	567
一、国际单位制	567
二、常用物理化学常数	569
三、一些物质的热力学函数	570
四、标准电极电位 (25°C)	588
五、国际原子量表 (以 $^{12}\text{C} = 12$ 为基准)	593

绪 论

一、物理化学的研究对象

物质的变化，一般可分为物理变化和化学变化两种。物质发生化学变化的同时，往往伴随有物理变化。例如：温度、压力的变化，热效应，光效应等。另一方面，一些物理因素，如温度、压力、浓度的变化，光的照射，电磁场的作用等也可能引起化学变化或影响化学变化的进行。总之，人们从长期的实践过程中发现，物质发生化学变化与物理变化时，两者是紧密联系着的。注意到这种相互联系，并加以研究和总结，逐步形成一门独立的学科，这个学科叫做物理化学。

概括起来说，物理化学就是从物质的物理现象和化学现象的联系入手，来探求化学变化的基本规律的一门科学。

二、物理化学的主要内容

1. 化学反应的方向和限度问题

(1) 在指定条件下，一个化学反应能否自发进行，若能自发进行，反应进行到什么程度为止。

(2) 外界条件（温度、压力、浓度、催化剂等）对反应的方向和平衡位置有什么影响。以上这些内容是物理化学的一个重要分支，即化学热力学所研究的内容。

2. 化学反应的速率和反应机理问题

(1) 化学反应进行的快慢，即反应的速率。

(2) 化学反应是怎么样进行的，即反应机理（也叫做

反应历程)，外界条件（温度、压力、浓度、催化剂等）对反应速率有什么影响。以上这些内容是物理化学另一重要分支，即化学动力学所研究的内容。

3. 物质的性质与物质结构的关系问题

物质的结构（原子结构、分子结构、晶体结构）决定物质的性质。这些内容是物理化学另一重要分支，即物质结构所研究的内容。

本书所讨论的问题仅限于前两个方面的问题。

第一章 气 体

基 本 要 求

- 一、熟练掌握理想气体状态方程式及其有关计算。
- 二、熟练掌握分压定律和分体积定律及其有关计算。
- 三、了解理想气体的微观模型，明确真实气体与理想气体的差别，了解范德华方程是如何建立起来的，并能运用该方程进行有关计算。
- 四、了解对应状态原理。会使用压缩因子图进行有关计算。
- 五、掌握重要概念：理想气体、真实气体、气体常数 R 、分压、分体积，气体饱和蒸气压、临界压力、临界温度、临界体积、对比压力、对比温度、压缩因子等。

内 容 提 要

物质的聚集状态在一般条件下主要是气态、液态和固态，其中以气态为最简单。首先讨论气体的目的是：（1）为以后学习化学热力学提供一个简单而重要的物系。（2）为以后学习气相化学反应准备一些基础知识。

1.1 理想气体状态方程

一、理想气体状态方程

1. 低压下气体定律

(1) 波义尔定律

在一定温度下，一定量的气体，其体积与压力成反比。
其数学表示式为：

$$PV = C_1 \quad (T, n \text{ 恒定}), \quad C_1 \text{ 为常数。} \quad (1-1)$$

(2) 盖·吕萨克定律

在一定压力下，一定量的气体，其体积与热力学温度成正比。

其数学表示式为：

$$V = C_2 T \quad (P, n \text{ 恒定}), \quad C_2 \text{ 为常数。} \quad (1-2)$$

(3) 阿伏加德罗定律

在同温同压下，同体积的任何气体的分子数相同。

其数学表示式为：

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (T, P \text{ 恒定}), \quad V_m \text{ 代表气体的摩尔体积。} \quad (1-3)$$

2. 理想气体状态方程

由低压下气体定律很容易导出理想气体状态方程式。

气体的物质的量为1mol时，

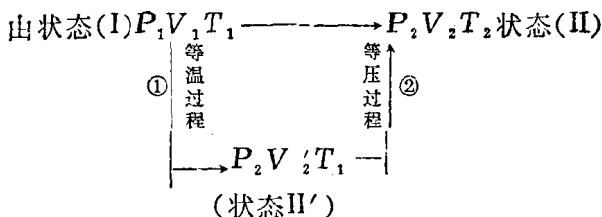
$$PV_m = RT \quad (1-4)$$

气体的物质的量为nmol时，

$$PV = nRT \quad (1-5)$$

下面简单介绍两种理想气体状态方程式的推导方法。

(1) 一定量的气体可以分两步



①为等温过程，根据波义尔定律可得

$$P_1 V_1 = P_2 V'_2 \quad (1)$$

②为等压过程，根据盖·吕萨克定律可得

$$\frac{V'_2}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ 即 } V'_2 = \frac{V_2 T_1}{T_2} \quad (2)$$

将②式代入①式得

$$P_1 V_1 = P_2 V'_2 = P_2 \frac{V_2 T_1}{T_2}$$

移项后得 $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$

同理可证明: $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_3 V_3}{T_3} = \dots = \text{常数}.$

即 $\frac{PV}{T} = \text{常数}, PV = \text{常数} \cdot T.$

(2) 一定量的气体，其体积随压力和温度而变化。写成函数形式为: $V = f(P, T).$

根据偏微分关系式可得

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (3)$$

dV 是当温度变化为 dT ，压力变化为 dP 时，体积的变化值。 $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 表示保持温度不变时，体积随压力的变化率，

$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$ 表示保持温度不变时，当压力变化 dP 时，所产生

的体积变化值。 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$ 的意义与上述相似。

从波义尔定律 $PV = C_1$, $V = \frac{C_1}{P}$

可得 $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{C_1}{P^2} = -\frac{V}{P}$ ④

从盖·吕萨克定律 $V = C_2 T$

可得 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_2 = \frac{V}{T}$ ⑤

将④、⑤两式代入③式

得 $dV = -\frac{V}{P} dP + \frac{V}{T} dT = V\left(-\frac{dP}{P} + \frac{dT}{T}\right)$

即 $\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}$

上式积分后得 $\ln V + \ln P = \ln T + \ln \text{常数}$

即 $PV = \text{常数} \cdot T$

以上两种方法得到了相同的关系式

$$PV = \text{常数} \cdot T$$

若气体的物质的量为 1mol 时

$$PV_m = RT$$

若气体的物质的量为 n mol 时

$$PV = nRT$$

上式中的 n 为气体的物质的量, T 为热力学温度, V 为气体的体积, R 为气体常数。这种联系反映气体状态的压强 (P), 体积 (V) 和温度 (T) 三者间的关系式叫做状态方程式。

几点说明:

(1) 理想气体状态方程的适用范围为理想气体或低压

下的真实气体。

(2) 理想气体状态方程是一个基本公式, 由它可导出其它一些重要公式。

例如: 根据 $n = \frac{m}{M}$, 其中 m 为气体的质量, M 为气体的摩尔质量, n 为气体的物质的量将其代入理想气体状态方程式中得

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT \quad (1-6)$$

上式移项后得

$$P = \frac{m}{V} \frac{RT}{M}, \text{ 其中 } \frac{m}{V} = \rho, \rho \text{ 为气体的密度。}$$

由此可得

$$P = \rho \frac{RT}{M} \quad (1-7)$$

此外, 由理想气体状态方程也可以导出前面介绍的三条实验定律。

$$\text{当 } n, T \text{ 恒定时, } PV = nRT = C_1 \quad (1-1)$$

$$\text{当 } n, P \text{ 恒定时, } PV = nRT,$$

$$V = \frac{nR}{P}T = C_2T \quad (1-2)$$

$$\text{当 } T, P, V \text{ 恒定时, } PV = nRT,$$

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = V_m \quad (1-3)$$

(3) 理想气体状态方程不仅适用于理想纯气体, 同时, 还适用理想混合气体。此时, $PV = nRT$, 其中 P 为混合气体的总压, V 为混合气体的体积, n 为混合气体的物质的量。