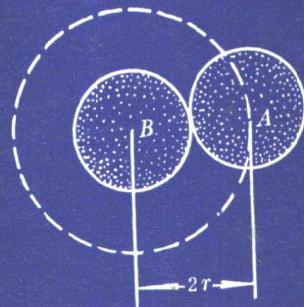


★ 职工高等工业专科学校教材

物理化学

★ 魏兆琼 主编

高等教育出版社



职工高等工业专科学校教材

物理 化学

魏兆琼 王魁 编
黄章甫 潘 锐

高等教育出版社

本书是按照 1983 年 11 月 审订的职工高等工业专科学校《物理化学教学大纲(草案)》编写的。

本书共分九章，包括了物理化学各基本内容，并注意了反映职工大学、业余大学的特点。全书采用法定计量单位；各章都编有例题、思考题、习题(附有答案)，章末有基本要求，以供指导自学及检查用。

本书用作职工高等工业专科学校化工类专业的教材，也可供各类成人教育有关专业参考。

职工高等工业专科学校教材
物 理 化 学
魏兆琼 主编

高等教 育 出 版 社 出 版
新华书店北京发行所发行
北京印刷一厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 16.375 字数 408 000

1987年5月第1版 1987年5月第1次印刷

印数 00 001—4 330

书号 13010·01390 定价 2.75 元

前　　言

本书是根据一九八三年《全国职工高等工业专科学校基础课、技术基础课教学大纲审定会议》精神，按照所审订的职工高等工业专科学校化工工艺专业物理化学教学大纲编写的。在编写时，注意反映职工大学和业余大学的特点，力求贯彻“精选内容，保证基础，加强实践，讲究教法”的原则，为便于教与学，非基本内容以及例题习题排小号字，根据各校具体情况选用的内容用*号标明。每章都编有例题、思考题和习题并附答案，章末编有基本要求，可供教学参考。

根据国务院《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》的要求，本书中物理化学量的名称、符号和单位采用国家法定计量单位。

本书由魏兆琼主编，执笔人有：鞍钢职工工学院魏兆琼（第一、二、三章）、兰州化学工业公司职工大学潘锟（绪论、第四、六章）、广州业余大学黄章甫（第五、七章）、辽阳化纤工学院王魁（第八、九章）等。

本书承大连工学院李吕輝教授、天津大学宋世謨副教授、大连工学院秦文渝同志、上海冶金职工大学倪捷棻同志、杭州钢铁厂职工大学吴蕴石同志、上海石化总厂职工大学王诚瑜同志等集体审稿。在编写过程中，得到了李吕輝、宋世謨两位教授的具体指导和帮助，还得到了编者所在学校领导和教研室许多同志的大力支持和帮助，特此致谢！

由于编者水平有限，难免有缺点错误，恳切希望读者批评指正。

编　者

1986年3月

目 录

绪论

第一章 气体

§ 1-1 理想气体状态方程式	4
§ 1-2 分压定律和分体积定律	9
§ 1-3 真实气体及范德华方程	12
§ 1-4 气体的液化及临界常数	17
§ 1-5 对比状态方程及对应状态原理	20
§ 1-6 压缩因子图	22

第二章 热力学第一定律和热化学

§ 2-1 基本概念	27
§ 2-2 热力学第一定律	32
§ 2-3 体积功和可逆过程	36
§ 2-4 等容热、等压热与焓	43
§ 2-5 热容	45
§ 2-6 热力学第一定律对理想气体的应用	51
§ 2-7 热力学第一定律对相变过程的应用	60
§ 2-8 焦耳-汤姆逊效应	63
§ 2-9 化学反应热	65
§ 2-10 热化学方程式	68
§ 2-11 标准生成热和标准燃烧热	72
§ 2-12 反应热与温度的关系——基希霍夫公式	79

第三章 热力学第二定律

§ 3-1 自发过程	90
§ 3-2 热力学第二定律的经典表述	92
§ 3-3 卡诺循环和卡诺定理	93
§ 3-4 熵函数	97

§ 3-5 熵的统计意义	104
§ 3-6 熵变的计算	109
§ 3-7 热力学第三定律和标准熵	116
§ 3-8 自由能和自由焓	119
§ 3-9 热力学函数之间的关系	128

第四章 溶液

§ 4-1 溶液组成的表示法	136
§ 4-2 稀溶液的两条重要实验定律	140
§ 4-3 稀溶液的依数性	148
§ 4-4 理想溶液与实际溶液	155
§ 4-5 偏摩尔量	160
§ 4-6 化学势	164
§ 4-7 逸度和活度	171

第五章 化学平衡

§ 5-1 化学反应的平衡条件	181
§ 5-2 化学反应的平衡常数	182
§ 5-3 平衡常数的各种表示方法	184
§ 5-4 平衡常数的实验测定和平衡组成的计算	189
§ 5-5 多相反应的化学平衡	196
§ 5-6 化学反应的自由焓变化——等温方程式	200
§ 5-7 化学反应平衡常数的计算	205
§ 5-8 温度对化学平衡的影响——等压方程式	212
§ 5-9 其它因素对化学平衡的影响	219

第六章 相平衡

§ 6-1 相律	235
§ 6-2 单组分系统两相平衡——克拉佩龙-克劳修斯方程式	232
§ 6-3 单组分系统相图	249
§ 6-4 双组分完全互溶系统气液平衡相图	252
§ 6-5 部分互溶双液系统相图	266
§ 6-6 完全不互溶的双液系统	270

§ 6-7 双组分系统液-固平衡相图	274
§ 6-8 三组分系统相图	286

第七章 电化学

(一) 电解质溶液

§ 7-1 电解质溶液的导电机理及法拉第电解定律	290
§ 7-2 离子迁移数和电迁移率	295
§ 7-3 电解质溶液的电导	299
§ 7-4 离子独立运动定律和离子摩尔电导率	305
*§ 7-5 电导测定的应用	307
§ 7-6 电解质的活度	311

(二) 可逆电池电动势

§ 7-7 原电池	317
§ 7-8 可逆电池和可逆电极	320
§ 7-9 电池电动势的测定	323
§ 7-10 可逆电池的热力学	325
§ 7-11 电极电位与电池电动势	330
§ 7-12 浓差电池和液体接界电位	338
§ 7-13 电动势测定的应用举例	340

(三) 电解和极化

§ 7-14 分解电压和离子析出电位	345
§ 7-15 极化和超电位	347
*§ 7-16 电解时的电极反应	353

第八章 表面现象和胶体

(一) 表面现象

§ 8-1 表面自由焓和表面张力	359
§ 8-2 润湿与铺展	363
*§ 8-3 弯曲液面的附加压力	366
§ 8-4 亚稳状态和新相的生成	368
§ 8-5 固体表面上的吸附作用	375
§ 8-6 溶液的表面吸附	387

*§ 8-7 表面活性物质 389

(二) 胶体

§ 8-8 分散系统的分类及其基本特征 394

§ 8-9 溶胶的性质 396

§ 8-10 胶体的稳定性与聚沉 404

第九章 化学动力学

§ 9-1 化学反应的计量方程和反应进度 409

§ 9-2 化学反应速率 411

§ 9-3 化学反应的速率方程 414

§ 9-4 基元反应与非基元反应 417

§ 9-5 速率方程的积分形式 420

§ 9-6 速率方程的建立 430

§ 9-7 温度对反应速率的影响 438

§ 9-8 基元反应速率理论简介 446

§ 9-9 单分子反应理论 454

§ 9-10 典型复合反应 456

§ 9-11 链式反应 469

*§ 9-12 光化学反应 476

§ 9-13 溶液中的反应 481

§ 9-14 催化作用 483

绪 论

化学变化和物理变化是紧密联系的，当发生化学变化时，总伴随着一定的物理变化，如吸热或放热、体积或压力改变、发光、在适当条件下还可以产生电流……等等。反过来，对系统加热、通电、照光、加压……等也可以引起化学变化或影响化学变化的进行。物理化学就是从化学现象和物理现象之间的联系入手，运用物理学的原理和实验方法，探索化学变化的基本规律的一门科学。

研究物理化学的目的，归根结底是为了发展生产。物理化学能为生产解决下列一些理论问题：

1. 化学反应的方向与限度问题

在指定的条件下，一个化学反应能否按人们所希望的方向进行？如能进行的话，可进行到什么限度？条件（温度、压力、浓度…）改变对反应有什么影响？反应过程中能量的得失有多少等等。这些问题的研究属于化学热力学，它是物理化学的一个组成部分。

2. 化学反应的速率和机理问题

在指定的条件下，一个化学反应的速率究竟多大？哪些因素对反应速率有影响？如何影响？反应的机理怎样？这些问题的研究属于化学动力学，它是物理化学的另一个组成部分。

3. 物质的性能与物质结构之间的关系

物质的性能是由物质内部结构所决定的。深入了解物质的结构及其与物质性能的关系，不仅可以理解化学反应的内因，而且可以为现代生产和科学技术发展所需的各种特殊性能材料的制备提供方向和线索。物质的结构及其与物质性能间的关系的研究，属于结构化学，它也是物理化学的一个组成部分。

物理化学的上述三个组成部分是紧密联系的。结构化学研究物质的微观结构，经典热力学研究物质的宏观性质，二者通过统计热力学而联系起来。另一方面，研究化学反应时，必须将化学热力学和化学动力学互相配合，才能比较全面地解决问题。化学热力学研究化学反应的可能性，化学动力学则研究化学反应的现实性。一个化学反应，如果在给定的条件下，从热力学的观点看来是不可能的，则研究它的速率就毫无意义了；如果反应是可能的，则还必须从动力学的角度研究它的现实性，即研究在什么条件下反应才能按人们所要求的速率进行。

近数十年来，随着科学技术的迅速发展，物理化学的研究领域也不断扩大，内容也不断加深和更新。有些内容实际上已发展成为独立的学科，并在某些专业里已经单独设课。但物理化学做为一门基础课，自然着重于基本内容的讨论。根据教学大纲的要求，本教材着重讨论化学热力学（经典）与宏观动力学。至于物质结构和统计热力学两部分内容则不作介绍。

物理化学是化工专业的一门重要理论课程，通过物理化学的学习，一方面可以扩大知识面和加深对已学过的化学课程的理解，为后继课程的学习打下必要的化学基础，另一方面通过学习前人提出问题、考虑问题和解决问题的方法，可以提高分析问题和解决问题的能力。至于学习这门课程的方法，这里着重强调两点。

首先要重视对基本概念和基本原理的理解。在物理化学中，数学处理作为一种比文字描述更为严格的方法而经常出现，热力学中的不少结果，往往要经过冗长的数学处理才能获得，这样初学者往往感到理论性较强，有些概念比较抽象，因此，在学习中要注意搞清概念，对重要的原理和公式，要了解它的来龙去脉，着重理解它的物理含义，并注意从公式的推导过程中所引进的条件去了解公式的应用范围。既要明确公式严格适用的理想情况，又要善于作出合理的近似假设，以应用于条件相近的实际情况。要多动脑

筋，多问几个为什么？多做些对比、归纳、总结。每学完一章，想一想主要内容是什么？要解决些什么问题？如何解决？根据是什么？等等。

其次，要重视实践。习题的演算不仅可以检查自己对所学内容是否真正了解，而且可以加深对内容的理解，同时也是培养分析问题解决问题能力的重要手段。因此，演算习题是学好物理化学必不可少的过程，不作习题或满足于导出算式而不屑算出具体结果是学不好物理化学的。在做习题时，要注意在复习和搞清概念和原理的基础上进行。要注意根据题给条件去分析问题，学习解题方法，做到条理清晰，根据充分，步骤完整。切不可乱套公式，更不要去凑答案。

第一章 气 体

世界是由物质构成的，而构成物质的微粒永远在不停地运动着。各种物质总是以一定的聚集状态存在的，气态、液态和固态是我们比较熟悉的三种状态，这三种状态各有其特征，而且在一定条件下可以互相转化。与固态和液态相比，气体分子间距离较大，分子间作用力较小，每个分子可以比较自由地运动。因此，气体分子具有较强的扩散能力，通常能以任何比例互相混合。同时气体具有较大的压缩性，压力和温度对气体体积的影响较大。在这一章里，主要讨论气体的压力、温度、体积和气体的量之间的关系以及有关的计算。这方面的知识，无论对化工生产实践还是理论研究以至今后的学习都是必不可少的。

§ 1-1 理想气体状态方程式

一、理想气体状态方程式

对于气体在低压下的行为，长期以来，人们已从实验总结出若干定律，如波义耳(Boyle)定律、盖-吕萨克(Gay-Lussac)定律、阿伏加德罗(Avogadro)定律等等。从这些定律出发，可得出低压下气体的热力学温度 T 、压力 p 、体积 V 和物质的量^① n 之间存在如下关系：

① 物质的量(*amount of substance*)是在量纲上独立的七个基本量之一，用符号 n 表示，其单位是摩尔。它是物质的一种属性，与该物质中指定的基本单元的数目成正比。把物质的量 n 称为“摩尔数”，这好比将质量 m 称为“千克数”和将长度 l 称为“米数”一样，显然是不正确的。

$$pV = nRT \quad (1-1a)$$

式中 T 的单位是开[尔文](K)，热力学温度 T 与摄氏度 t 的关系为 $T/K = 273.15 + t/^\circ\text{C}$ ； p 的单位是帕[斯卡](Pa)，帕与大气压(atm)的关系是 $1\text{atm} = 101325\text{Pa}$ ； V 的单位是立方米(m^3)； n 的单位是摩[尔]^①(mol)； R 为摩尔气体常数，简称气体常数，其数值由实验确定。

若气体的质量为 m ，摩尔质量为 M ，则 $n = m/M$ ，代入式(1-1a)得

$$pV = (m/M)RT \quad (1-1b)$$

将式(1-1a)两边同除以 n 得

$$p(V/n) = RT$$

或 $pV_m = RT \quad (1-1c)$

式中 $V_m = V/n$ 称为气体的摩尔体积。

实验证明，在低压或较高的温度下，各种气体都普遍遵守上述规律，压力较大时都发生了偏差。因此人们提出了理想气体的概念：凡是在任何温度和压力下都严格遵守式(1-1)的气体叫做理想气体。因为人们常常用 p 、 V 、 T 这些物理量来描述物质的状态，所以式(1-1)叫做理想气体状态方程式。

所谓理想气体，从微观角度来看，一是气体分子间没有作用力；二是分子本身不占体积。从这些假设出发，用气体分子运动论也能够推导出式(1-1)。显然，这样的气体客观上是不存在的，但引入理想气体的概念还是有重要意义的。这是因为当温度较高、压力较低时，气体分子间平均距离很大，分子间的作用力很弱，气体分子本身的体积与整个气体所占的体积相比微不足道，这时，气

① 摩尔是一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等。在使用摩尔时，基本单元应予指明，可以是原子、分子、离子、电子或其它粒子，或是这些粒子的特定组合。这里说的特定组合，不必局限于整数原子的组合。例如我们说 $1.2\text{ mol } \frac{1}{2}\text{-H}_2\text{O}$ 、 $1\text{ mol } (\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{-O}_2)$ 、或 $n(\frac{1}{2}\text{-Ca}^{2+}) = 0.1\text{ mol}$ 等等都是正确的。

体的行为便接近于理想气体。所以理想气体反映了低压下气体的共性。实际上，理想气体是真实气体在压力趋于零时的一种极限情况。

二、 R 值的确定

式(1-1)中的 R 是与气体本性无关的常数，其值可通过实验来确定。假如气体遵守式(1-1)，则取一定量气体，在一定温度下测出其压力和体积，把温度、压力、体积和物质的量的值代入式(1-1)，就可以计算出 R 值。但真实气体只有当压力极低时才遵守式(1-1)，而压力很低时，实验不易操作，数据不易测准，因此，人们采用外推法来确定 R 值。其方法是：取一定量的气体，在 273.15K 时测出不同压力下的体积，并求出相应的 pV_m 值，然后以 p 为横坐标，以 pV_m 为纵坐标，作 pV_m-p 等温线，并外推到 $p \rightarrow 0$ ，求出 $p \rightarrow 0$ 时的 pV_m 值 ($p \rightarrow 0$ 时， $V_m \rightarrow \infty$ ，但 $pV_m \rightarrow$ 定值)，再由式(1-1c)计算出 R 值。

图 1-1 为实验测得的 O₂、Ne 和 CO₂ 在 273.15K 时的 pV_m-p 等温线。图中水平虚线是理想气体的等温线，表示在恒温下，理想气体的 pV_m 乘积不随压力而变化，而 Ne、O₂ 和 CO₂ 三种气体的等温线都不同程度地偏离了水平线，但当把等温线外推到 $p \rightarrow 0$ 时，

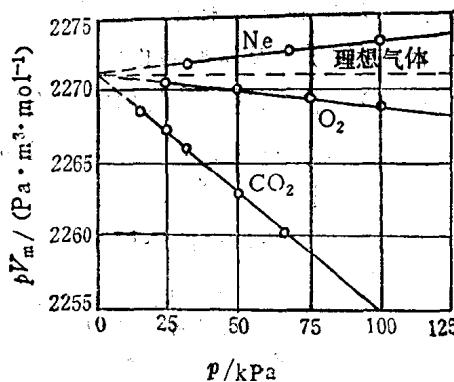


图 1-1 273.15K 时一些气体的 pV_m-p 等温线

各种气体的 pV_m 值都趋于 $2271.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故

$$R = \frac{(pV_m)_{T=0}}{T} = \frac{2271.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

目前尚有许多书籍采用大气压(atm)作为压力的单位，用升(L)作为体积的单位，因为 $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ (准确值)， $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ ，这样

$$\begin{aligned} R &= \frac{2271.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3}{273.15 \text{ K} \cdot \text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101325 \text{ Pa}} \cdot \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \\ &= 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

例 1-1 丙烯气在氯丙烯反应器入口处的压力为 $2.35 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ，温度为 380°C ，若每小时需输入丙烯 50 kg ，求反应器入口处每小时需入丙烯的体积。

解：由式(1-1b)得

$$V = \frac{\pi \cdot RT}{M \cdot p}$$

已知： $p = 2.35 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 2.35 \times 10^6 \text{ Pa}$

$$T = (380 + 273) \text{ K} = 653 \text{ K}$$

$$m = 50 \text{ kg} \quad M = 0.042 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故 $V = \frac{50 \text{ kg}}{0.042 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 653 \text{ K}}{2.35 \times 10^6 \text{ Pa}} = 27.5 \text{ m}^3$

例 1-2 在物理化学中，通常规定 101325 Pa (即 1 atm)为标准状态的压力，简称标准压力，并用 p^* 表示之。试计算在标准压力下，

(1) $1 \text{ kg } 100^\circ\text{C}$ 的水变成 100°C 的水蒸气时体积增加了多少？

(2) $100 \text{ L } 100^\circ\text{C}$ 的水蒸气，经过部分冷凝成为 $40 \text{ L } 100^\circ\text{C}$ 的水蒸气和水，求水有多少摩尔？

已知在上述条件下水的密度为 $958.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，假设水蒸气可视为理想气体。

解：(1) 在上述条件下， 1 kg 水蒸气的体积为

$$\textcircled{1} \quad 1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$$

$$V_1 = \frac{m}{M} \cdot \frac{RT}{p} = \frac{1 \text{ kg}}{0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373.2 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} \\ = 1.700 \text{ m}^3$$

1 kg 水的体积为

$$V_1 = 1 \text{ kg} / 958.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 0.00104 \text{ m}^3$$

故体积增加为

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 1.700 \text{ m}^3 - 0.00104 \text{ m}^3 = 1.699 \text{ m}^3$$

上述计算表明, V_1 比 V_2 小得多, 可以略而不计。

(2) 若忽略去水的体积, 则有 60 L 水蒸汽凝结成水, 因此, 水的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 0.06 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373.2 \text{ K}} = 1.96 \text{ mol}$$

例 1-3 生产上常用标准立方米来衡量气体, 1 标准立方米气体是指 1 m^3 、 0°C 、 1 atm 下的气体。试计算 100 m^3 温度为 30°C 、压力为 1000 kPa 的压缩空气的标准体积。

解: 对于一定量的理想气体, 若其温度、压力、体积在第 1 状态时分别为 T_1 、 p_1 、 V_1 , 在第 2 状态时分别为 T_2 、 p_2 、 V_2 , 则由式 (1-1 a) 可得

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

已知 $p_1 = 1000 \text{ kPa} = 10^6 \text{ Pa}$, $V_1 = 100 \text{ m}^3$, $T_1 = 303 \text{ K}$,

$$p_2 = p^\circ = 1.01 \times 10^6 \text{ Pa}, T_2 = 273 \text{ K},$$

若把压缩空气视为理想气体, 则其标准体积为

$$V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{p_2 T_1} = \frac{10^6 \text{ Pa} \times 100 \text{ m}^3 \times 273 \text{ K}}{1.01 \times 10^6 \text{ Pa} \times 303 \text{ K}} = 892 \text{ m}^3$$

实际上压缩空气不是理想气体, 因此上面的计算只是近似的。真实气体的有关计算将在 § 1-3 和 § 1-6 中讨论。

思 考 题

1. 为什么要用外推法求 R 值?
2. 既然理想气体客观不存在, 为什么要引入理想气体的概念?

习 题

1-1 某真空泵可抽至 1.33×10^{-5} Pa，试问在 300 K 时，在被抽空的容器中，每立方厘米中尚有多少个分子？

答： 3.21×10^9 个

1-2 计算 273.15 K、100 kPa 时甲烷气体的密度。

答： $0.706 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

1-3 气柜内贮有氯乙烯($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)气体 300 m³，压力为 121.59 kPa，温度为 27°C，求氯乙烯的质量。若提用其中 100 m³ 气体，相当于多少千摩尔？

答：914 kg、4.87 kmol

1-4 在 100 °C 和标准压力下，当 1 mol O₂ 与 2 mol H₂ 完全反应成为水蒸汽时，体积变化了多少？假定 O₂、H₂ 和水蒸汽可视为理想气体。

答：减少 0.0306 m³

§ 1-2 分压定律和分体积定律

在上一节中我们所讨论的只限于纯的气体，在这一节里，我们将要讨论气体混合物。

一、分压定律

设有物质的量为 n_A 的理想气体 A，放入体积为 V 的容器中，在温度为 T 时，按式(1-1 a)该气体的压力应为 $p_A = n_A RT/V$ 。若改换另一理想气体 B，其物质的量为 n_B ，在同样的条件下，其压力应为 $p_B = n_B RT/V$ 。如果 A 和 B 两种气体同时放入该容器中，在相同的温度下，混合气体的压力究竟是多少？

道尔顿(Dalton)从实验总结出如下结论：混合气体的总压力，等于各组分在相同的温度下分别单独占有混合气体总体积时所具有的压力之和。这个结论叫做道尔顿分压定律，用公式表示为：

$$p = p_A + p_B = n_A RT/V + n_B RT/V = (n_A + n_B) RT/V$$