

高等学校工程专科教材

物理化学

廖雨郊 主编

黄汉平 蔡福安 编

高等教育出版社



高等学校工程专科教材

物 理 化 学

廖雨郊 主编

黄汉平 蔡福安 编

高等教育出版社

(京)112号

内 容 简 介

本书是根据《高等学校工程专科物理化学课程教学基本要求》编写的。全书内容包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、化学平衡、相平衡、电化学、表面现象与胶体、化学动力学共9章。本书除阐明基本概念和基本理论外,注重强化应用,并在每章末编有一定量的思考题和习题。可供高等工程专科学校化工、分析化学、轻工、纺织、地质、选矿、冶金、金相、石油化工、防腐和金属热处理等专业使用。为适应不同专业的需要,增编有“*”号标记的内容以供教师灵活选用。书中涉及的符号、量和单位均符合国家标准(GB3100~3102-86)的规定。

高等学校工程专科教材

物理化学

廖雨郊 主编

黄汉平 蔡福安 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

中国科学院印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 18.5 字数 480 000

1994年4月第1版 1994年4月第1次印刷

印数0001—4 515

ISBN7-04-004344-0/O·1238

定价 8.40 元

前 言

本书是根据国家教委组织制订的《高等学校工程专科物理化学课程教学基本要求》编写的。本书力求体现高等工程专科教育培养技术应用型人材的特点，以教学基本要求为依据，贯彻基础理论，基本知识和基本技能以应用为目的，以“必需够用”为度，以及掌握概念，强化应用的原则来组织教材的内容和结构。本书适用于高等工程专科各专业。为了适应不同专业的需要，增编有“*”标记的内容，可供自行取舍。每章末编有一定数量的思考题和习题。全书共分9章，由上海化学工业专科学校蔡福安编写气体、热力学第一定律和热力学第二定律三章；由上海纺织工业专科学校黄汉平编写溶液、表面现象与胶体和化学动力学三章；由长沙有色金属专科学校廖雨郊编写化学平衡、相平衡和电化学三章。由廖雨郊统稿。

全书由华东化工学院刘国杰教授主审，参加审稿会议的有辽宁石油化工专科学校王魁、本溪冶金专科学校唐景和、上海冶金专科学校陈善湘和上海轻工业专科学校张秀珠等同志。编者对他们所提出的宝贵意见，以及为本书作了许多工作的王蕙婵同志和支持本书编写工作的同志致以深切的谢意。

限于编者的水平，书中难免有不足之处或错误，欢迎读者批评指正。

编 者

1992年3月

目 录

绪论	1
第一章 气体	5
§ 1-1 理想气体定律	5
§ 1-2 理想气体混合物	11
§ 1-3 真实气体及范德华方程	14
§ 1-4 气体的凝聚与蒸气压	19
* § 1-5 对应状态原理与普遍化压缩因子图	23
思考题	29
习题	29
第二章 热力学第一定律	32
§ 2-1 热力学的一些基本概念	32
§ 2-2 内能、热和功	37
§ 2-3 热力学可逆过程	44
§ 2-4 热力学第一定律	50
§ 2-5 焓	52
§ 2-6 热容	54
§ 2-7 理想气体的内能和焓	61
§ 2-8 气体的绝热过程	64
§ 2-9 相变热(焓)	71
§ 2-10 反应热(焓)和标准反应热(焓)	73
§ 2-11 物质的摩尔生成焓及其与摩尔反应焓的关系	77
§ 2-12 标准摩尔生成焓数据与反应热的实验测定	81
* § 2-13 溶解热与混合热	88
§ 2-14 反应热(焓)与温度的关系	90
思考题	98
习题	100
第三章 热力学第二定律	104
§ 3-1 热力学第二定律的经典表述	104

§ 3-2	卡诺循环和卡诺定理	109
§ 3-3	熵函数	113
§ 3-4	熵变的计算	117
§ 3-5	克劳修斯不等式	121
§ 3-6	孤立体系熵增加原理和平衡判据	123
§ 3-7	熵的物理意义	129
§ 3-8	热力学第三定律	132
§ 3-9	亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	135
§ 3-10	热力学函数的一些重要关系式	143
§ 3-11	纯物质的两相平衡——克拉贝龙方程	147
	思考题	153
	习题	154
第四章	溶液	158
§ 4-1	溶液的概念及其组成的表示方法	158
§ 4-2	偏摩尔量	160
§ 4-3	化学势及其应用	165
§ 4-4	气体的化学势表达式	168
§ 4-5	拉乌尔定律与理想溶液	177
§ 4-6	亨利定律与理想稀溶液	183
§ 4-7	难挥发溶质的稀溶液的依数性	189
§ 4-8	稀溶液的分配定律及其应用	198
§ 4-9	实际溶液	201
	思考题	207
	习题	208
第五章	化学平衡	213
§ 5-1	化学反应的平衡条件及平衡常数	213
§ 5-2	平衡常数的实验测定及其应用	218
§ 5-3	复相反应的化学平衡, 分解压及其应用	220
§ 5-4	化学反应的等温方程式及其应用	225
§ 5-5	标准摩尔反应吉布斯自由能和标准摩尔生成吉布斯自由能	230
§ 5-6	温度对平衡常数的影响——等压方程式	235

§ 5-7 其他因素对化学平衡的影响	239
* § 5-8 同时平衡	243
思考题	246
习题	248
第六章 相平衡	252
§ 6-1 相律	252
§ 6-2 单组分体系相图	258
§ 6-3 完全互溶双液体系气-液平衡相图	261
§ 6-4 部分互溶双液体系相图	270
§ 6-5 完全不互溶的双液体系相图	272
§ 6-6 双组分体系液-固平衡相图	275
* § 6-7 三组分体系相图简介	288
思考题	296
习题	297
第七章 电化学	302
(一) 电解质溶液	303
§ 7-1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律	303
§ 7-2 离子的电迁移和迁移数	310
§ 7-3 电解质溶液的电导	314
§ 7-4 电导测定及其应用	319
* § 7-5 强电解质溶液理论简介	325
(二) 可逆电池的电动势及其应用	331
§ 7-6 可逆电池和可逆电极	331
§ 7-7 电池电动势的测定	335
§ 7-8 电池的书写方法与电池反应	338
§ 7-9 可逆电池的热力学	340
§ 7-10 电极电势及电池电动势	344
§ 7-11 浓差电池和液体接界电势	355
§ 7-12 电动势测定的应用	359
* § 7-13 电势-pH图及其应用	364
(三) 电解与极化	372
§ 7-14 分解电压	372

§ 7-15 极化作用	375
§ 7-16 电解时的电极反应	382
§ 7-17 金属的电化学腐蚀与防腐	386
§ 7-18 化学电源	390
思考题	394
习题	396
第八章 表面现象与胶体	402
(一) 表面现象	402
§ 8-1 表面张力和表面吉布斯自由能	402
§ 8-2 分散度对物质性质的影响	408
§ 8-3 吸附现象	412
§ 8-4 表面活性剂简介	424
§ 8-5 润湿作用及其应用	431
(二) 胶体	435
§ 8-6 胶体的分类和制备	436
§ 8-7 胶体的基本特征	440
§ 8-8 溶胶的稳定与聚沉	450
§ 8-9 乳状液	457
思考题	463
习题	464
第九章 化学动力学	469
§ 9-1 化学反应速率和动力学方程	470
§ 9-2 反应级数的实验测定	472
§ 9-3 温度对反应速率的影响	486
§ 9-4 动力学方程的应用	491
§ 9-5 基元反应	493
§ 9-6 复杂反应	499
§ 9-7 链反应	508
§ 9-8 多相反应动力学	515
§ 9-9 催化反应动力学	518
§ 9-10 化学动力学发展简史	529
思考题	539

习题	541
参考书目	551
附录	552

绪 论

一、物理化学研究的对象

任何一个化学反应的发生总与某种物理效应相联系，例如热效应、电流效应、光效应等等。另一方面各种物理因素如温度、压力和浓度的改变、光的照射、电场的应用等等都往往能引起化学反应，或影响化学反应的进行。在所有这些情况下，物理现象和化学现象是紧密联系着的。所以物理化学就是研究化学现象和物理现象之间的相互联系，从而有助于掌握物质化学运动的一般规律的一门科学。

研究物理化学的目的是为了解决生产实践和科学实验向化学提出的理论问题，从而使化学能更好地为生产实践服务。一般讲，物理化学研究的问题可以归纳为以下三个方面：

1. 化学反应的方向和限度问题

在指定条件下，某一化学反应能否按预期的方向进行？反应的最大产率（限度）为多少？如何控制外界条件（如温度、压力和浓度等）使化学反应向有利于生产的方向进行？怎样控制反应器在指定条件下运行？如何进行物料的分离和提纯？等等。对这些问题的研究构成了物理化学的一个分支，称为化学热力学。

2. 化学反应进行的速率和机理问题

化学反应的速率有多大？化学反应是怎样一步一步地进行（即反应机理）？外界条件（如温度、压力、浓度和催化剂等）对反应速率有何影响？如何选择催化剂？如何能控制反应的进行？等等。对这些问题的研究构成了物理化学的另一个分支，称为化学动力学。

3. 物质的性质与其结构之间的关系问题

由于近年来科学技术及工农业生产的发展,特别是航天工业的迅速发展,不断要求具有特殊性能的材料。要解决这些问题,必须深入了解物质的内部结构与其性质之间的关系。另外要了解化学热力学和化学动力学的本质问题,也必须了解物质的内部结构。对这些问题的研究构成了物理化学的第三个分支,称为物质结构。

根据高等工程专科的课程教学基本要求,以及有的专业已另设物质结构课,故本书对这方面内容不再讨论。

二、物理化学的研究方法

物理化学是一门自然科学,一般的科学研究方法对物理化学是完全适用的。物理化学的发展史证明,它的发展完全符合“实践,认识,再实践”的认识规律。在物理化学的研究中应充分重视实验的重要性,任何认为物理化学是专搞理论而轻视实验的想法都是错误的。

物理化学的研究方法除必须遵循一般的科学方法以外,由于研究对象的特殊性,还有其特殊的研究方法,一般分为:热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。我们从宏观方法与微观方法两方面加以说明。

1. 宏观方法

一般热力学方法是宏观方法,热力学是以很多质点所构成的体系为研究对象,以经验概括出的热力学第一定律和热力学第二定律为基础,经过严密的逻辑推理建立了一些热力学函数,用以判别变化的方向和平衡条件。在处理问题时采取宏观的办法,而不需知道体系内部粒子的结构和过程的机理。用热力学的方法来研究化学平衡、相平衡、反应的热效应和电化学等,其结论十分可靠,是许多科学技术的基础。因为热力学方法只从体系的起始和终了状态来研究体系的变化情况,因此不能确定过程的速率和机理。

2. 微观方法

研究单个或少数粒子的运动规律需用微观方法。由于体系的宏观现象都是体系内部无数质点内在微观运动的平均结果，用统计力学的方法从少数粒子的运动规律来推断大量粒子所组成体系的运动规律。用这种方法使体系的微观运动和宏观表现联系起来，如研究气体分子运动理论、反应的速率理论等。

研究微观质点如分子、原子、原子核等结构时，量子力学是极其重要的理论工具。

目前由于实验仪器的发展和测试方法的改进，为微观方法提供了先进的探测和研究的手段。

本书主要应用宏观方法，有时也可能涉及微观方法。

三、物理化学的发展简介

19世纪中叶，物理化学就已经形成化学中的一个独立分支，当时由于蒸气机的广泛使用，促使人们对热功转换问题进行了深入的研究。于是确立了热力学第一定律和第二定律。并且开始把物理学的规律应用于化学，如1840年盖斯(Hess)的热化学定律，在1876年吉布斯(J. W. Gibbs)奠定了多相体系热力学理论基础，他导出多相平衡的相律关系，丰富了热力学理论在冶金，地质和化工方面的应用。1884年范霍夫(van't Hoff)创立了稀溶液理论，他还在研究化学平衡方面作出了贡献。在1886年阿仑尼乌斯(S. Arrhenius)的电离学说，揭示了电解质水溶液本性，同时他在化学动力学方面也作出过重要的贡献。1906年能斯特(W. Nernst)发现了热定律，进而建立了热力学第三定律，他还奠定了电化学理论基础。进入20世纪以来，在工业生产和化学的科学研究中，物理化学的基本原理得到了广泛的应用，发挥了它的指导作用。例如石油炼制和石油化工工业充分运用了化学热力学、化学动力学、催化和表面化学等的成果。近年来，由于测试技术的发展

和计算机科学在物理化学领域的应用，对物理化学的发展产生了极大的影响，主要是从宏观到微观、从静态到动态、从定性到定量、从平衡向非平衡发展。总之，物理化学越来越显示出通过实践提高到理论，再转过来指导实践又进一步发展理论的巨大生命力。

四、 物理化学课程的学习方法

为了学好物理化学，对本课程所涉及的物理、数学和化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中已学习过，但如不联系本课程作必要的复习，往往在学习上会造成困难以致不能很好理解。

在学习过程中，对于基本概念和基础理论要了解其产生的根源、正确的含义、清晰的界限和适用的范围。对于表示定律（或结论）的数学公式，必须弄清它的意义及条件。重要公式还要理解它的来龙去脉，从推导过程中掌握它的应用条件，并理解其物理意义。如果忽视定律公式的使用条件而无限地外推，将会得出错误的结论。

物理化学是一门逻辑性较强的课程，各章节内容互相衔接，密切联系，在学习过程中必须及时复习，前后联系，勤于思考，并且认真进行推理才有可能学好。

要重视思考题和习题的练习，这对加深理解物理化学的原理和概念，培养独立思考和提高分析解决问题的能力很有帮助。只有善于解题才能善于将实际问题与理论结合起来，要重视有关数据的查阅和应用从而为解决生产和科学研究中出现的问题创造条件。

对于物理化学的某些原理，因其高度抽象和概括，初学者往往不易通过一次学习就能全部领会。要注意人们认识事物的渐进性，同一概念往往需要经过多次反复学习，才能一次比一次加深理解，达到牢固掌握的目的。

第一章 气 体

以研究气体的 p - V - T 关系作为开头一章, 对学习物理化学有好处。 p 、 V 、 T 都是气体的宏观性质, 根据现象观测, 可以归纳得出气体的实验定律, 并导出理想气体状态方程。还可以从微观的角度给宏观规律作一些解释, 理想气体状态方程又指导我们回到实际中去解决真实气体的问题。尽管这些内容中有部分已经学过的, 然而温故可以知新, 我们将从中了解物理化学处理问题和解决问题的方法。在学习本章以后, 大家还会懂得, 注重于理解是学习物理化学的关键。

本章以理想气体状态方程为主要内容, 还包括理想气体混合物、气体的凝聚、蒸气压、物质的临界参数及对应状态原理等。

§ 1-1 理想气体定律

1. 气体的基本实验定律

在低压和较高温度的条件下, 一切处于气体状态的物质具有共同的 p - V - T 关系。人们通过实验总结出三条关于气体体积的定律。

(1) 波义耳(R. Boyle)定律

在恒温条件下, 一定量任何气体的体积 V 均与其压力 p 成反比。

$$\text{即} \quad V \propto 1/p \quad (\text{恒} T, \text{恒} n^{\text{①}})$$

$$\text{或} \quad pV = \text{常数} \quad (\text{恒} T, \text{恒} n) \quad (1-1)$$

如果将实验测得的气体在一定温度下的 p - $V_m^{\text{②}}$ 平衡数据作图,

① 物质的量用符号 n 表示, 其单位是摩尔(mole), 符号为 mol。

② V_m 代表 1 mol 物质的体积, 它等于体积除以物质的量, 即 $V_m = V/n$ 。

得到近似成反比例的双曲线（见图1-1，温度 T_1 和 T_2 标明在恒温线上，其中 $T_2 > T_1$ ），称为气体在给定温度下的恒温线。恒温线上的每一点是代表气体的一个平衡态，平衡态是指如果不改变外界的条件，气体的 p 、 V_m 及 T 的数值将不随时间而改变。

注意图1-1中坐标轴是以纯数字标度的。例如 T_1 恒温线上某点的 $p/10^2 \text{ kPa}$ 是4.0，由图读得其 $V_m/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 等于2.7，即表明气体处在该一定的平衡态时，温度为 T_1 ， p 等于 $4.0 \times 10^2 \text{ kPa}$ ， V_m 等于 $2.7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

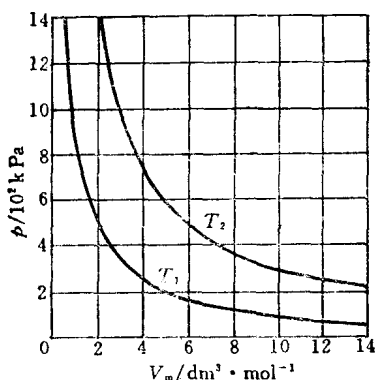


图 1-1 服从波义耳定律的气体恒温线($T_2 > T_1$)

(2) 盖-吕萨克(Gay-Lussac)定律

在恒压条件下，一定量任何气体的体积 V 均与其热力学温度 T 成正比。

即

$$V \propto T \quad (\text{恒 } p, \text{ 恒 } n)$$

$$\text{或} \quad V/T = \text{常数} \quad (\text{恒 } p, \text{ 恒 } n) \quad (1-2)$$

T 代表热力学温度，其单位为开尔文(Kelvin)，简称开，符号为K。热力学温度 T 与摄氏温度 t （其单位为 $^{\circ}\text{C}$ ）之间的换算关系如下：

$$t/^{\circ}\text{C} \equiv (T/\text{K}) - 273.15 \quad (1-3)$$

(符号 $\equiv$ 表示定义)

(3) 阿伏加德罗(A. Avogadro)定律

在相同温度、压力下，等体积的任何气体均含有相同的分子个数。

这个定律也可阐述为：在相同温度、压力下，任何气体的摩尔体积 V_m 均相等。例如，在273.15K及101.325kPa下，任何气体的 V_m 约等于 $22.4\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 理想气体及其状态方程

(1) 理想气体的概念

大家知道，在低压和较高温度下，一切气态物质在宏观上呈疏松结构，密度比液态物质小得多。从微观角度看，气体有两个共同特点：

- 1) 分子间的平均距离较大，分子间的作用力很微弱；
- 2) 分子本身所占体积远远小于整个气体所占体积（即容器的体积）。正是由于这两点共性，一切气体尽管其分子结构多不相同，但是都普遍地服从上述三条近似规律。

三个定律是在压力不太高、温度不太低的情况下总结出来的。进一步的实验发现，随着压力的降低与温度的升高，气体的 p - V - T 关系与这三个定律所发生的偏差越来越小。依此推理，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忽略不计，分子本身的体积比整个气体所占有的体积也可忽略不计，这时候所有气体均能严格遵守三个定律。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，从宏观角度看，理想气体是在任何温度和压力下严格遵守上述三定律的气体。从微观角度建立的理想气体物理模型则假设：

- 1) 分子间没有相互作用力；

2) 分子本身不占有体积。

(2) 理想气体状态方程

上述三定律就称为理想气体定律。若取 1mol 理想气体，可把波义耳定律和盖-吕萨克定律合并为一个方程式，得到

$$V_m \propto (T/p)$$

$$\text{或} \quad pV_m/T = R \quad (1-4a)$$

又按照阿伏加德罗定律——“在同温同压下，各种理想气体的摩尔体积 V_m 均相等。”上式的比例常数 R 显然与气体的种类无关。由于各种理想气体都具有相同的常数 R ，故称 R 为摩尔气体常数。将摩尔体积 $V_m = V/n$ 代入式(1-4a)，理想气体定律的最终形式可写为：

$$pV = nRT \quad (1-4b)$$

式(1-4b)表达的是处于平衡状态时理想气体的 p 、 V 、 T 、 n 之间的关系，叫做理想气体状态方程。

理想气体状态方程所示的关系非常简单，计算十分方便。虽然它只严格适用于理想气体，但也经常用于计算低压下的真实气体，当压力在 1MPa 以下时，误差一般不大，计算结果能满足工程计算的要求。在理论上，它的优点是概念清晰，公式简单。我们在第二章将首先把热力学定律应用于理想气体。

理想气体状态方程是一个含有四个变量 p 、 V 、 T 与 n 的表达式。对于一定量的某种理想气体（即 n 已给定）， p 、 V 、 T 之间通过一个方程式关联起来，所以三个变量中只有两个是独立变量，另一个是非独立变量。由此可见，一定量理想气体的状态可以由三个变量中的任意两个来确定。人们通常选择易于直接测定的温度 T 和压力 p 来描述一定量气体的状态。

3. 摩尔气体常数 R

摩尔气体常数 R 的数值可以通过实验求得。若将实验测定的 p 、 V_m 、 T 数值，代入式(1-4a)，即可算出 R 值。但因为用于测量的气体均为真实气体，上述方法计算出的值是不够准确的。