



高职高专“十一五”规划教材

W U L I H U A X U E

物理化学

李素婷 主编 邬宪伟 主审



化学工业出版社



高职高专“十一五”规划教材

W U L I H U A X U E

物理化学

李素婷 主编 邬宪伟 主审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是根据化工类职业技术教育对人才培养的需要,按照全国化工高等职业教育基础化学教学指导委员会教学改革会议制定的教学大纲编写的。本书重点阐述物理化学的基本原理及应用,包括相与相平衡、溶液、化学平衡、化学动力学、电解质溶液、电化学基础、热力学第一定律、热力学第二定律、表面化学等内容;以应用为核心,以够用为度;每章开始有学习目标,每节后有思考与练习,方便学后思考也便于教中启发。

本书适合作为高职、中职化工类及相关专业教学用书,也可作为生产单位短期培训的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/李素婷主编. —北京:化学工业出版社,2007.7
高职高专“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-00655-4

I. 物… II. 李… III. 物理化学-高等学校:技术学院-教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 091141 号

责任编辑:陈有华 旷英姿

文字编辑:向 东

责任校对:陶燕华

装帧设计:尹琳琳

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 17 1/4 字数 430 千字 2007 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:27.00 元

版权所有 违者必究

高职高专基础化学类规划教材 编审委员会

主 任 邬宪伟

副主任 (以姓氏笔画为序)

袁红兰 潘茂椿

委 员 (以姓氏笔画为序)

丁敬敏	干洪珍	王英健	邓艳丽	叶昌伦
邬宪伟	刘德生	祁秀秀	李素婷	吴筱南
张文英	张克峰	陈 佳	陈 怡	陈君丽
周 健	胡莉蓉	侯 炜	袁红兰	顾明华
唐利平	黄一石	黄翠萍	温 泉	潘茂椿

前言

本教材是根据全国化工高等职业教育基础化学教学指导委员会教学改革会议精神和会议讨论制定的教学大纲编写的。

本教材在编写过程中充分考虑到高职高专培养高等技术应用性人才的目标要求，力求做到突出应用、够用和适用等特点。

1. 以应用为主

① 在内容编排上做了大胆的尝试，强调结论在各领域的应用和使用范围。首先是热力学结论在相平衡、化学平衡、电化学平衡等方面的应用，例如，直接应用克拉贝龙方程、化学反应等温方程式、能斯特方程等，最后讲述热力学第一、第二定律。这样做的目的是突出应用，使初学者将注意力放在应用上，避免了初学者在热力学第一、第二定律难点处的困惑和对后续内容的理解。

② 淡化了部分理论知识的由来以及公式的推导过程等内容。例如，简化了熵的导出过程、吉布斯函数的导出过程等。

③ 例题和习题尽量联系生活或生产实际，避免纯理论的公式推导，内容涉及面广；相应的内容后编有实验，使学生在动手操作后既加深对知识的理解又提高了动手能力，同时避免了理论与实验“脱节”的现象。

④ 每章后编有“新视野”，重在介绍物理化学知识在各个领域的最新应用和新技术，旨在开阅读者视野、开放思维、启发创新。

2. 以够用为度

在内容安排上，以选择最基础的知识，使读者能掌握最基本的应用，培养最基本的技能为主要目标。在最后一章编有“知识拓展”，是在前面几章的基础上对知识的延伸，内容上采取模块形式，方便不同专业、不同学时的课程作适当组合和选择。

3. 突出适用性

在对知识的叙述上，力图语言精练、内涵丰富，多处设问使学生或读者思考后加深对知识的理解，同时也利于开阔思维。在每一节后都编有思考与练习，以加强对知识的理解、掌握、巩固和灵活应用。同时也为教者提供方便。

本书由李素婷主编。绪论，第三、四、九章由李素婷编写；第一、二章由张克峰编写；第五、六章及第十章第五～九节由侯炜编写；第七、八章由温泉编写；第十章第一～四节以及第十～十二节由赵红霞编写。全书由李素婷统稿。

本书由邬宪伟主审，参加审稿的有周健、陈佳。他们在审稿中提出了许多宝贵意见，在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限、时间仓促，不足之处在所难免，恳请同行、读者批评指正。

编者

2007 年 4 月

目 录

绪论	1
一、物理化学的内容	1
二、物理化学的研究方法	2
三、物理化学的学习方法	2
第一章 相、相平衡	4
第一节 物质的聚集状态	4
一、气体、液体和固体	4
二、相	4
三、相律	6
第二节 气体	8
一、理想气体	8
二、混合气体	9
第三节 单组分体系	12
一、液体的饱和蒸气压和沸点	12
二、克拉贝龙方程的应用	13
三、单组分体系相图	15
实验一 液体饱和蒸气压的测定	17
新视野 液体和液晶	19
习题	21
第二章 溶液	23
第一节 拉乌尔定律与理想溶液	23
一、拉乌尔定律	23
二、理想溶液	24
第二节 实际溶液的相图	28
一、实际溶液	28
二、杠杆规则	30
三、精馏	31
实验二 双液系气液平衡相图的绘制	33
第三节 亨利定律	35
一、溶液组成的表示法及其换算	35
二、亨利定律	37
第四节 稀溶液的依数性	39
一、蒸气压降低	39

二、沸点升高	39
三、凝固点降低	40
四、渗透压	40
实验三 凝固点降低法测定溶质的摩尔质量——环己烷溶解萘	41
第五节 不互溶液体混合物和水蒸气蒸馏	43
一、不互溶液体混合物	43
二、水蒸气蒸馏	44
第六节 分配定律和萃取	44
一、分配定律	44
二、萃取	45
三、浸取	46
新视野 现代分离技术简介	46
习题	49
第三章 化学平衡	51
第一节 化学反应平衡常数	51
一、化学平衡	51
二、平衡常数	52
三、多相反应平衡常数	53
实验四 液相反应平衡常数的测定	55
第二节 平衡常数和平衡组成的计算	57
一、平衡转化率或产率的计算	57
二、平衡常数的计算	58
第三节 化学反应的方向	61
一、化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数—— $\Delta_r G_m^\ominus$	61
二、化学反应方向	63
第四节 化学平衡的移动	66
一、温度变化引起化学平衡的移动	66
二、总压力变化引起化学平衡的移动	68
三、加入或减少惰性介质引起化学平衡的移动	69
四、原料配比不同引起化学平衡的移动	69
新视野 人体血液中氧和二氧化碳的交换	70
习题	71
第四章 化学动力学	74
第一节 化学反应速率	74
一、化学反应速率的表示方法	74
二、化学反应速率的测定	75
三、影响化学反应速率的因素	76
第二节 一级反应	78
一、一级反应速率方程的积分式	78
二、一级反应的特点	78
实验五 过氧化氢催化分解反应速率常数的测定	80

实验六 蔗糖水解反应速率常数的测定	83
* 第三节 二级反应	85
一、两反应物初始浓度相等的二级反应	85
二、两反应物初始浓度不相等的二级反应	87
实验七 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	88
第四节 温度对化学反应速率的影响	91
一、阿伦尼乌斯方程	91
二、活化能	94
第五节 催化剂对化学反应速率的影响	95
一、催化剂的一般性质	95
二、催化剂的活性与稳定性	96
新视野 铂-钯-铑系汽车尾气净化剂	98
习题	100
第五章 电解质溶液	102
第一节 弱电解质的电离平衡	102
一、电离度	102
二、电离常数	102
三、电离度与电离常数的关系	104
实验八 醋酸电离常数的测定	106
第二节 盐类的水解	107
一、盐溶液的酸碱性	107
二、盐的水解及水解平衡常数	108
三、影响水解平衡的因素	110
四、盐类水解平衡的应用	110
第三节 缓冲溶液	112
一、同离子效应	112
二、缓冲溶液和缓冲原理	112
三、缓冲溶液的 pH 计算	113
第四节 配位平衡	115
一、配合物的稳定性	115
二、EDTA 及其配合物	116
第五节 沉淀平衡	117
一、溶度积规则	117
二、沉淀生成与溶解的相互转化	118
新视野 pH 与人类健康	122
习题	123
第六章 电化学基础	125
第一节 原电池	125
一、原电池的组成和原理	125
二、原电池的记载方法	126
三、可逆电池	127

第二节 电极电位	128
一、电极电位	128
二、标准电极电位	129
三、标准氢电极	130
第三节 电极的种类	131
一、第一类电极	131
二、第二类电极	131
三、第三类电极	132
第四节 原电池电动势的计算	133
一、由 $E = E_+ - E_-$ 计算	133
二、用能斯特方程计算	134
第五节 电解	135
一、法拉第定律	135
二、电解时电极上的反应	137
三、金属电镀	138
新视野 电化学生物传感器	139
习题	140
第七章 热力学第一定律	142
第一节 热力学第一定律	142
一、基本概念	142
二、热力学第一定律	144
三、恒容热与恒压热	147
第二节 热量计算	149
一、热容	149
二、热量计算	150
三、理想气体简单变化过程的 ΔU 和 ΔH	151
第三节 相变热的计算及相变化过程	152
一、相变热的计算	152
二、相变化过程的内能变化和功	153
第四节 化学反应热效应	154
一、恒容反应热和恒压反应热	154
二、化学反应热效应的计算	155
实验九 燃烧焓的测定	158
新视野 天然气水合物与百慕大三角之谜	160
习题	161
第八章 热力学第二定律	164
第一节 热力学第二定律	164
一、自发过程	164
二、熵的物理意义	165
三、熵变的定义	166
四、热力学第二定律	166

第二节 熵变计算	168
一、没有非体积功的单纯 pVT 变化过程	168
二、相变过程的熵变计算	170
三、化学反应熵变计算	172
第三节 吉布斯函数	173
一、吉布斯函数定义	173
二、吉布斯函数判据	174
三、热力学基本关系式	175
四、吉布斯函数变化值的计算	176
第四节 吉布斯函数的应用	178
一、吉布斯函数在相平衡中的应用	178
二、吉布斯函数在化学平衡中的应用	179
三、吉布斯函数在电化学中的应用	180
新视野 热力学第二定律的应用领域	181
习题	183
第九章 表面化学	185
第一节 物质的表面特性	185
一、表面张力	185
二、分散度和比表面	186
第二节 弯曲液面的表面现象	187
一、弯曲液面下的附加压力	187
二、弯曲液面的蒸气压	188
三、亚稳状态	188
第三节 吸附作用	190
一、固体表面的吸附作用	190
二、溶液表面的吸附	191
三、界面现象在复合材料中的应用	191
实验十 固体在溶液中的吸附	193
第四节 分散体系	195
一、分散体系的定义、分类及研究方法	195
二、胶体的性质	196
第五节 溶胶的稳定性和聚沉	197
一、溶胶的稳定性	197
二、溶胶的聚沉	198
三、高分子化合物溶液与溶胶	198
新视野 纳米材料及其应用概况	199
第十章 知识拓展	202
第一节 实际气体	202
一、用压缩因子图计算实际气体	202
二、范德华方程	204
三、气体的液化	204

第二节 简单双组分凝聚体系相图	207
一、相图分析	207
二、应用举例	209
实验十一 双组分凝聚体系的相图——金属相图	210
第三节 生成稳定化合物的双组分体系相图	211
一、生成稳定化合物的双组分相图体系	211
二、相图分析	211
第四节 常见的催化反应	212
一、均相催化反应	212
二、酶催化反应	213
三、多相催化反应简介	214
第五节 电解质溶液的导电能力	214
一、电导率和摩尔电导率	215
二、电导测定的应用	218
第六节 原电池电动势的有关应用	220
一、原电池电动势的应用	220
二、电位滴定	223
第七节 化学电源	224
一、化学电源的概念	224
二、几种常见的化学电源及其工作原理	225
第八节 分解电压与极化作用	227
一、分解电压	227
二、极化作用	228
三、超电压与超电位	229
四、电解工业	231
第九节 金属的腐蚀与保护	232
一、金属的腐蚀	232
二、金属的防腐	233
第十节 功与过程的关系	235
一、最大功	235
二、可逆过程	237
第十一节 化学反应热效应与温度的关系	238
一、基尔霍夫定律	238
二、有相变发生的化学反应	239
第十二节 能源与化学	241
一、煤、石油、天然气	241
二、能源利用过程中的能量转换形式	243
三、常见能源的有效与清洁利用	244
四、能源的可持续发展	245
新视野 能量的有效利用	248
习题	249

附录..... 252

附录一 国际单位制 (SI) 252

附录二 不同温度下水的饱和蒸气压..... 252

附录三 弱酸、弱碱的电离平衡常数..... 253

附录四 常见难溶电解质的溶度积..... 253

附录五 标准电极电位表..... 254

附录六 常见配离子的稳定常数..... 257

附录七 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus(298.15K)$ 257

参考文献..... 262

绪 论

“化学发展到今天，已经成为人类认识物质自然界，改造物质自然界，并从物质和自然界的相互作用得到自由的一种极为重要的武器。就人类的生活而言，衣轻重，吃穿用，无不密切地依赖化学。在新的技术革命浪潮中，化学更是引人注目的弄潮儿。”——卢嘉锡

是的，我们的一生离不开化学，我们通过化学揭开无数奥秘、获得众多新产品、新能源来提高我们的生活水平；我们也利用化学解决了许多对人类造成危害的问题：环境污染、自然灾害等。通过高中化学知识的学习，对于常见的化学物质的物理和化学性质我们已经基本掌握，但对于学习化学化工类专业的学生来说，还要进一步学习化学的基本原理，为后续的各专业课程以及将来从事化工生产操作奠定基础。因此物理化学是职业技术学院化工类专业的一门专业基础课。那么，什么是物理化学呢？

任何化学变化的发生，总是伴随着物理变化。例如，温度、体积、压力、颜色等方面的改变，以及光效应、电效应和热效应的产生等。反之，这些因素也会影响反应的方向或反应的进程以及反应进行的速率等。因此，化学变化和物理变化有着密切的联系。于是，物理化学作为一门研究化学变化普遍性规律的科学就是从物理变化和化学变化的联系入手，应用物理学的原理、实验手段以及数学方法来研究化学现象和过程，从而解决化学基本问题。

一、物理化学的内容

物理化学研究的内容很多，涉及物理学、数学等相关学科。笼统地说物理化学的内容大体上分两类：一是化学热力学，二是化学动力学。

1. 化学热力学

化学热力学以热力学第一定律和热力学第二定律为基础寻找各种变化过程的规律，从而用于解决实际问题。

(1) 化学反应进行的方向和限度 在一定条件下，一个化学反应能否发生；反应的方向和进行的程度如何；温度、压力、浓度等因素的变化对化学反应有哪些影响，这些都是化学变化的基本规律之一。

(2) 能量守恒 化学反应的热效应怎样；一些过程发生后能量怎样转换，这也是热力学要解决的问题。

(3) 平衡问题 物理化学中讨论各种平衡，例如，相平衡、化学平衡、酸碱平衡、配位平衡等。物理化学用热力学方法对各种平衡的规律及其应用进行总结讨论。

(4) 电化学基础 同样用热力学方法讨论化学能和电能相互转化的规律及其在相关领域的应用。

(5) 界面现象和胶体化学的基础知识 讨论物质表面的特性和规律，从而揭示某些自然规律，解决生产实际问题。

2. 化学反应动力学

化学反应进行速率的大小；温度、压力、浓度、催化剂等因素对化学反应速率有何影响；化学反应经历的途径等方面的问题是化学变化第二方面的基本问题，它属于化学动力学的研究范畴。

对职业技术教育,本着“理论以够用为度”的原则,按照物理化学课程的教学大纲要求,物理化学课程中不包括量子力学、结构化学和统计热力学等内容。但学习时对物理化学学科领域的总体发展应该有所了解。现代物理化学发展的新动向、新趋势集中表现在:从平衡态向非平衡态,从静态向动态,从宏观向微观,从体相向表面相,从线性向非线性,从纳秒向飞秒发展,并在材料技术、能源技术、生物技术、海洋技术、空间技术、信息技术、生态环境技术等领域中发展。在未来,仍然有许多问题等待人们去解决。

二、物理化学的研究方法

物理化学是一门自然科学,一般的研究方法对物理化学也是适用的。如事物都是一分为二的,矛盾是普遍存在的,矛盾的对立与统一这一辩证唯物主义的方法;实践、认识、再实践这一认识论的方法;以数学及逻辑学为工具通过推理由特殊到一般的归纳及由一般到特殊的演绎的逻辑推理方法;对复杂事物进行简化,建立抽象的理想化模型,上升为理论后,再回到实践中加以检验这种科学模型的方法等,在物理化学的研究中被普遍应用。

此外,由于学科本身的特殊性,物理化学还有自己的具有学科特征的理论研究方法,可归纳为以下两种方法。

1. 宏观方法

热力学方法属于宏观方法。热力学是以由大量粒子组成的宏观体系概括出的热力学第一、第二定律为理论基础,引出或定义了内能、焓、熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数,再加上压力、体积、温度这些可由实验直接测定的宏观量作为体系的宏观性质,利用这些宏观性质,经过归纳与演绎推理,得到一系列热力学公式或结论,用以解决物质变化过程的能量平衡、相平衡和化学反应平衡等问题。这一方法的特点是不涉及物质体系内部粒子的微观结构,只涉及物质体系变化前后状态的宏观性质。实践证明,这种宏观的热力学方法是十分可靠的,至今未发现过实践中与热力学理论相反的情况。

2. 微观方法

量子力学方法属于微观方法。量子力学是以个别的电子、原子核组成的微观体系作为研究对象,考察的是个别微观粒子的运动状态,即微观粒子在空间某体积微元中出现的概率和所允许的运动能级。将量子力学方法应用于化学领域,得到了物质的宏观性质与其微观结构关系的清晰图像。

3. 微观方法与宏观方法间的桥梁

统计热力学方法属于从微观到宏观的方法。统计热力学方法是在量子力学方法与热力学方法即微观方法与宏观方法之间架起的一座桥梁。

对于高职相关专业的学生,依据课程的教学基本要求,学习物理化学时只要求掌握热力学方法。学习物理化学时,不但要学好物理化学的基本内容,既掌握必要的物理化学基本知识,又要注意方法的学习并积极参与实践。无知便无能,但有知不一定有能,只有把知识与方法相结合才能培养出创造性能力。

三、物理化学的学习方法

物理化学是一门逻辑严密,理论性强的基础课程。因此,初学者往往感觉内容抽象,难以琢磨,有时会在学习方面出现一定的难度。由于物理化学往往是运用物理学的原理,通过严密的数学方法和现代测试手段从物理现象和化学现象的联系入手来探索化学变化过程的规律性。因此,对于修完物理学和高等数学的学生来说,所学过的知识足以适应物理化学的学习需要,但必须注意学习方法的研究。

(1) 注重逻辑推理的严密性 物理化学中各章节的一些基本概念和基本原理都是由实践中总结归纳或经过推理而得到的, 要略知其产生的根源, 才能正确地理解其含义及其使用范围。另外, 其中一些理论是在一定的条件下观察所得到的近似或概括, 所以, 其结论也只能在设定的条件下使用, 不能无限制地推广到尚未验证的范围。

(2) 重视结论及使用条件 学习时, 要注意理解公式中各项的含义, 并弄清整个式子的意义和结论是什么, 有何用途, 怎样使用等。

(3) 重视习题, 善于总结 习题是物理化学课程中能巩固课本内容、培养独立思考、联系实际能力以及发展思维的一项重要内容。学习过程中, 解每道习题之前, 首先应弄清楚该题属于课本中哪一段的内容; 与哪几个基本概念和公式相关联; 题目中提供了哪些已知条件; 要求得到什么结论等问题。再从已知条件着手, 弄清解题思路。解完一道习题后, 若能重新复阅并检查解题过程, 检查是否存在误用公式或用错单位等现象, 则更能加深对解题思路的印象。同时, 应做进一步思考, 是否还有其他解题方法和思路能够对题目求解, 特别应重视那些一题多解的习题。通过比较各种解法的异同, 对所学的知识进一步融会贯通。当然, 对每道习题所得的结果应理解其物理意义, 并对解题思路和所用知识点进行整理总结。总之, 求解习题的过程是最能活跃思维的过程。另外在学习过程中要不断思考, 对节后的思考题认真思考, 从而加深对知识的理解, 纠正错误认识, 拓宽知识的应用。

(4) 重视实验 化学离不开实验, 物理化学研究的是化学的应用原理, 其实验尤为重要。通过物理化学实验, 可以学会使用简单的仪器来测定某些物理量, 通过数据处理来得到化学上的某些量, 解决化学问题。实验是从理论到应用的必经环节, 因此必须重视实验, 认真处理实验数据。完成一个完整的物理化学实验, 你会觉得在计算、作图以及对问题的理解等方方面面都得到很大程度的提高。

第一章

相、相平衡

学习目标

1. 正确理解和使用相、组分、自由度等基本概念。
2. 掌握相律公式及其应用。
3. 了解气体的性质，掌握理想气体状态方程式及其应用。
4. 掌握单组分体系相图和两相平衡时温度与压力的关系。
5. 了解双组分体系的气-液相图及有关应用。

通常情况下我们会看到物质有气体 (gas)、液体 (liquid) 和固体 (solid) 三种聚集状态，这三种状态之间可以相互转化。例如，固体熔化成液体；液体汽化变成气体；气体凝聚成液体；液体凝固成固体。这些固体熔化，液体汽化，气体液化，液体凝固以及固体升华和气体的凝华等聚集状态的变化，在物理化学上统称为相变化过程。相和相之间的动态平衡称为相平衡。本章将从物质的聚集状态入手研究相平衡体系和相平衡的基本规律及应用。一般采用两种方法进行研究：一是利用解析法，二是利用图解法。

第一节 物质的聚集状态

一、气体、液体和固体

按照分子运动论的观点：物质由大量的分子或其他非常微小的粒子组成，组成物质的这些微粒每时每刻都在不停地运动，运动形式有：平动、转动和振动。分子之间的作用力与分子间的距离、分子的无规则运动程度有关。

气体分子间距离最大，分子间作用力最弱，无规则运动程度最大。从宏观上看，气体可以均匀地充满任意形状的容器，可以无限制膨胀，气体本身则没有一定的形状，易被压缩。

固体分子间距离最小，分子之间作用力较强，无规则运动程度最小。因此宏观上，固体有一定的形状和体积，难被压缩。

液体分子间距离介于气体与固体之间，液体的分子之间作用力与固体的分子之间作用力比要弱得多，而与气体的分子之间作用力比要强一些。宏观上，液体具有一定的体积和流动性，其形状随承装的容器而定，不易被压缩。

当外界条件发生变化，并且变化到一定程度时，物质的聚集状态也将发生变化。例如我们生活中常见的水在常温常压下是液体，在常压下加热到 100°C ，就会变成水蒸气；冷却到 0°C 就会转变为冰。

研究物质的聚集状态及其变化规律，是我们认识宏观物质的基础。

二、相

我们经常说气相、液相和固相，那么究竟什么是相？气体、液体和固体与气相、液相和