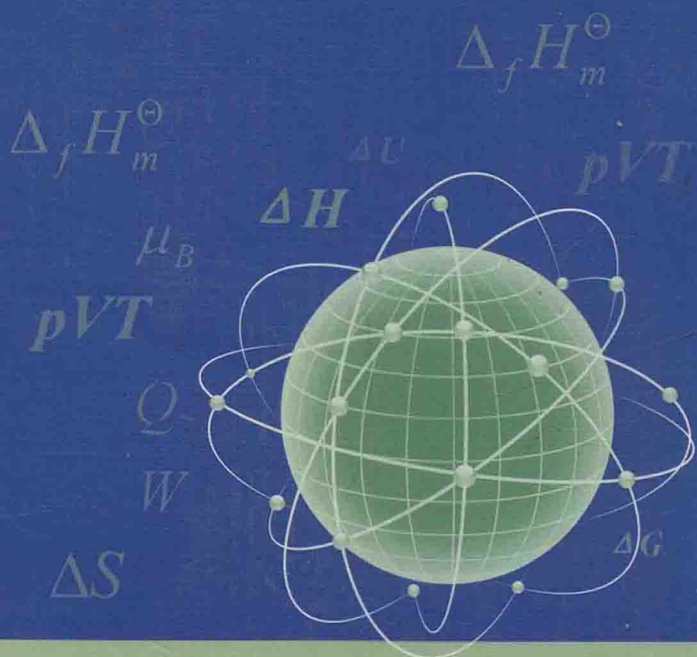
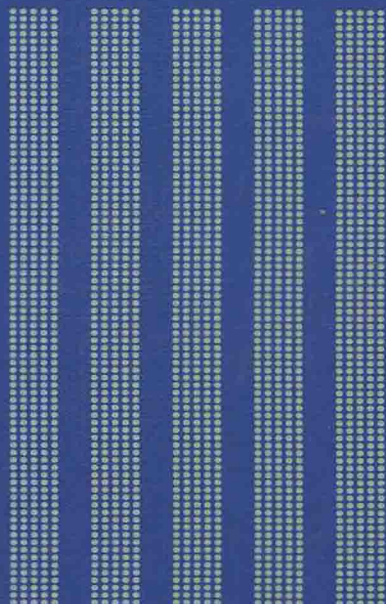


 全国高职高专石油化工类专业“十二五”规划教材

□□□□□□

 免费提供电子教案



# 物理化学

W U L I H U A X U E

尚秀丽 主编

周萃文 温泉 副主编



化学工业出版社



全国高职高专石油化工类专业“十二五”规划教材

# 物 理 化 学

尚秀丽 主 编  
周萃文 温 泉 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书为适应高职高专教学改革的要求,根据目前“物理化学”课程学时少的特点,在保留经典物理化学教材的框架下,对课程体系及教学内容进行了适当的调整。在教材内容的选取上,重概念的建立和结论的应用,删去了许多公式的推导和证明,编入了较多的例题和典型案例,增加了教材的实用性和针对性。为了便于读者巩固所学到的知识,提高应用能力,各章之后附有大量的思考题和习题,并于书末给出了习题的答案。全书除绪论外共分为七章,包括:气体;化学热力学基础;多组分系统与相平衡;化学平衡;化学动力学及催化作用;电化学;界面现象与胶体。

本教材主要作为高职高专石油化工生产技术、炼油生产技术、应用化工生产技术等化工类专业的教学用书,同时还可供高职高专轻工、材料、制药、环保等专业教学使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

物理化学/尚秀丽主编. —北京:化学工业出版社,  
2012.1

全国高职高专石油化工类专业“十二五”规划教材  
ISBN 978-7-122-13024-2

I. 物… II. 尚… III. 物理化学-高等职业教育-  
教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 260204 号

责任编辑: 窦臻 张双进 提岩  
责任校对: 郑捷

文字编辑: 糜家铃  
装帧设计: 王晓宇

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: 北京白帆印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 377 千字 2012 年 2 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: 29.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

“物理化学”是石油化工、炼油、应用化工、材料、制药、轻工等各类专业的一门重要基础理论课,为后继课程如化工原理、分离工程、反应工程等提供直接的理论依据,起着承上启下的枢纽作用。本教材是根据高职高专化工技术类人才培养目标和课程教学要求编写的。

全书共分为绪论、气体、化学热力学基础、多组分系统与相平衡、化学平衡、化学动力学及催化作用、电化学及界面现象与胶体。为便于读者巩固所学到的知识,提高应用能力,书中编入了较多的例题和典型案例,每章末分别配有复习思考题和习题,供读者练习之用。教材中的物理量(统一采用法定计量单位)、符号执行国家标准 GB 3100~3102—93。

高职教育是培养高素质技能型人才的教育,为了帮助学生掌握必要的专业知识,提高学生的专业素质,本书编者在多年物理化学的教学实践中,深深体会到教材的针对性和实用性对于调动学生学习积极性和提升学习效果的重要意义。结合高职院校基础课程改革中课时少的特点,在既保留较完整经典物理化学教材框架的前提下,将化工企业实际生产工艺作为典型案例纳入教学,本教材有如下特点:

1. 以人为本,重在服务。物理化学作为专业基础课程要让学生和用人单位满意,必须从学生发展和社会人才需求出发,按人才规格要求定课程。在内容的设计上,遵循“必须、够用”原则,尽量简明扼要,摒弃繁杂的数学推导,关注物理化学基本概念、结论在解决工程实际问题中的应用,着力塑造学生的良好素质,为社会提供满意的服务。

2. 优化结构,重在创新。根据高职教育课程标准,优化物理化学课程结构,围绕培养创新人才,提高学生的职业综合素质。通过引入化工企业案例,使学生利用本书所学理论分析解决化工生产实际问题,建立有别于学科型人才培养的课程体系。

3. 以能力为本,面向专业。加强物理化学学科体系与化工原理、化学反应工程的交叉与融通,根据化工类各专业的需求调整知识结构,将专业基础课准确导向专业技术,缩短理论与实践之间的距离,有效实现学以致用培养目标。

本教材由兰州石化职业技术学院尚秀丽任主编,兰州石化职业技术学院周萃文、辽宁石化职业技术学院温泉任副主编。其中第1章、第5章由温泉编写;第2章由周萃文编写并完成了课后习题答案、附录的整理工作;绪论、第3章由尚秀丽编写;第4章由兰州石化职业技术学院苏晓云编写;第6章、第7章由银川科技职业学院的赵夏编写。全书由尚秀丽统

稿，并负责拟定编写提纲，做最后的修改定稿工作。

本教材由常州工程职业技术学院陈炳和教授任主审，他提出了许多宝贵、详尽的修改意见，编者在此表示深切的谢意。在编写过程中得到了化学工业出版社、兰州石化职业技术学院、辽宁石化职业技术学院、银川科技职业学院等单位领导和专家的大力支持与协助；另外，书中还借鉴采纳了许多专家学者的研究成果，在此一并表示衷心的感谢。

本书配有PPT课件，欢迎广大师生登录 [www.cipedu.com.cn](http://www.cipedu.com.cn) 下载。选用本教材的授课教师可通过联系 [ciphge@163.com](mailto:ciphge@163.com) 索取其他辅助教学资料。

高职教育课程体系改革是一个长期探索的课题，本书的编者虽做了很大的努力，但由于水平有限，书中难免存在疏漏与不妥之处，恳请使用本书的师生及业界同仁批评指正。

编者 陈炳和  
2011.11

# 目 录

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| 绪论                                                | 1  |
| 0.1 物理化学的研究内容                                     | 1  |
| 0.2 物理化学的研究方法                                     | 2  |
| 0.3 学习物理化学的方法                                     | 2  |
| 第1章 气体                                            | 4  |
| 1.1 理想气体 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 关系                       | 4  |
| 1.1.1 理想气体状态方程                                    | 4  |
| 1.1.2 理想气体混合物                                     | 6  |
| 1.2 真实气体的液化                                       | 9  |
| 1.2.1 气体的液化过程                                     | 9  |
| 1.2.2 物质的临界状态                                     | 10 |
| 1.3 真实气体的 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 关系                      | 11 |
| 1.3.1 范德华方程                                       | 11 |
| 1.3.2 维里方程                                        | 12 |
| 1.4 对应态原理及普遍化压缩因子图                                | 13 |
| 【典型案例】 气体液化在裂解气分离中的应用                             | 15 |
| 思考题                                               | 16 |
| 习题                                                | 17 |
| 第2章 化学热力学基础                                       | 19 |
| 2.1 热力学第一定律                                       | 20 |
| 2.1.1 热力学基本概念                                     | 20 |
| 2.1.2 热与功                                         | 23 |
| 2.1.3 可逆过程与可逆过程的功                                 | 24 |
| 2.1.4 热力学能和热力学第一定律                                | 26 |
| 2.2 恒容热、恒压热和焓                                     | 28 |
| 2.2.1 恒容热                                         | 28 |
| 2.2.2 恒压热及焓                                       | 28 |
| 2.2.3 $Q_V = \Delta U$ 及 $Q_p = \Delta H$ 两关系式的意义 | 28 |
| 2.2.4 恒容热与恒压热的计算                                  | 29 |
| 2.3 热力学第一定律的应用                                    | 32 |
| 2.3.1 热力学第一定律在单纯 $pVT$ 变化中的应用                     | 32 |
| 2.3.2 热力学第一定律在相变过程中的应用                            | 35 |
| 2.3.3 热力学第一定律在化学变化过程中的应用                          | 37 |
| 2.3.4 热力学第一定律的其他应用                                | 43 |
| 2.3.5 节流过程 (焦耳-汤姆逊效应)                             | 45 |



|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| 2.4 热力学第二定律                                                | 46 |
| 2.4.1 第二类永动机的不可能性及卡诺定理                                     | 46 |
| 2.4.2 热力学第二定律和过程的不可逆性                                      | 48 |
| 2.5 热力学第二定律的应用——熵及熵判据                                      | 50 |
| 2.5.1 熵的导出                                                 | 50 |
| 2.5.2 克劳修斯不等式                                              | 51 |
| 2.5.3 熵增原理及平衡的熵判据                                          | 52 |
| 2.5.4 环境熵变的计算                                              | 53 |
| 2.5.5 系统熵变的计算                                              | 53 |
| 2.6 热力学第三定律                                                | 59 |
| 2.6.1 热力学第三定律                                              | 59 |
| 2.6.2 热力学第三定律——化学反应熵变的计算                                   | 60 |
| 2.7 亥姆霍兹函数与吉布斯函数                                           | 63 |
| 2.7.1 亥姆霍兹函数与亥姆霍兹函数判据                                      | 63 |
| 2.7.2 吉布斯函数与吉布斯函数判据                                        | 64 |
| 2.7.3 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 变化及相变化过程 $\Delta G$ 、 $\Delta A$ 的计算 | 64 |
| 2.8 热力学基本方程及函数关系                                           | 68 |
| 2.8.1 热力学基本方程                                              | 68 |
| 2.8.2 吉布斯函数与温度的关系——吉布斯-亥姆霍兹方程                              | 69 |
| 2.8.3 吉布斯函数与压力的关系                                          | 70 |
| 【典型案例】人造金刚石                                                | 71 |
| 思考题                                                        | 72 |
| 习题                                                         | 74 |
| 第3章 多组分系统热力学与相平衡                                           | 80 |
| 3.1 相律                                                     | 81 |
| 3.1.1 相、组分及自由度                                             | 81 |
| 3.1.2 相律表达式及说明                                             | 82 |
| 3.2 单组分系统的相平衡                                              | 83 |
| 3.2.1 饱和蒸气压与沸点                                             | 83 |
| 3.2.2 单组分体系的两相平衡                                           | 84 |
| 3.2.3 单组分系统的相图——水的相图                                       | 87 |
| 3.3 多组分系统的分类及组成表示法                                         | 88 |
| 3.3.1 多组分系统的分类                                             | 88 |
| 3.3.2 多组分系统组成的表示方法                                         | 89 |
| 3.4 多组分系统中物质的偏摩尔量和化学势                                      | 90 |
| 3.4.1 偏摩尔量                                                 | 91 |
| 3.4.2 化学势                                                  | 92 |
| 3.5 理想液态混合物                                                | 95 |
| 3.5.1 拉乌尔定律                                                | 95 |
| 3.5.2 理想液态混合物                                              | 96 |
| 3.5.3 理想液态混合物的汽-液平衡                                        | 96 |

|        |                      |     |
|--------|----------------------|-----|
| 3.5.4  | 二组分理想液态混合物的汽-液平衡相图   | 97  |
| 3.6    | 理想稀溶液                | 100 |
| 3.6.1  | 亨利定律                 | 100 |
| 3.6.2  | 稀溶液的汽-液平衡            | 101 |
| 3.6.3  | 稀溶液的依数性              | 102 |
| 3.7    | 二组分真实液态混合物的汽-液平衡     | 105 |
| 3.7.1  | 具有正偏差系统的液态混合物        | 106 |
| 3.7.2  | 具有负偏差系统的液态混合物        | 107 |
| 3.8    | 二组分液相部分互溶和完全不互溶系统的相图 | 108 |
| 3.8.1  | 二组分液态部分互溶系统的液-液平衡相图  | 108 |
| 3.8.2  | 二组分液态完全不互溶系统的汽-液平衡相图 | 109 |
| 3.8.3  | 水蒸气蒸馏                | 109 |
| 3.9    | 简单低共熔系统液-固平衡相图       | 111 |
| 3.9.1  | 热分析法                 | 111 |
| 3.9.2  | 溶解度法                 | 112 |
| 3.9.3  | 相图在工业上的应用            | 114 |
| 3.10   | 分配定律及萃取              | 114 |
| 3.10.1 | 分配定律                 | 114 |
| 3.10.2 | 萃取技术及其应用             | 115 |
| 【典型案例】 | 化工产品精馏过程工艺设计基础       | 116 |
| 思考题    |                      | 118 |
| 习题     |                      | 119 |
| 第4章    | 化学平衡                 | 124 |
| 4.1    | 化学反应的等温方程式           | 125 |
| 4.1.1  | 化学反应的方向和平衡判据         | 125 |
| 4.1.2  | 化学反应的等温方程            | 126 |
| 4.2    | 理想气体化学反应的标准平衡常数      | 127 |
| 4.2.1  | 标准平衡常数               | 127 |
| 4.2.2  | 平衡常数的其他表示方法          | 128 |
| 4.3    | 平衡常数的测定及相关计算         | 129 |
| 4.3.1  | 平衡常数的测定              | 129 |
| 4.3.2  | 平衡常数的计算              | 130 |
| 4.3.3  | 平衡组成的计算              | 131 |
| 4.3.4  | 有纯凝聚态物质参加的理想气体化学反应   | 132 |
| 4.4    | 各种因素对化学平衡的影响         | 133 |
| 4.4.1  | 温度对平衡常数的影响           | 133 |
| 4.4.2  | 压力对平衡转化率的影响          | 134 |
| 4.4.3  | 惰性组分对平衡转化率的影响        | 135 |
| 4.5    | 真实气体反应的化学平衡          | 136 |
| 【典型案例】 | 工业合成氨工艺参数的优化         | 138 |
| 思考题    |                      | 140 |



|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 习题                         | 140 |
| <b>第5章 化学动力学及催化作用</b>      | 144 |
| 5.1 化学反应速率及速率方程            | 145 |
| 5.1.1 化学反应速率               | 145 |
| 5.1.2 化学反应速率的测定            | 146 |
| 5.1.3 基元反应                 | 146 |
| 5.1.4 速率方程                 | 146 |
| 5.2 速率方程的积分形式              | 147 |
| 5.2.1 零级反应                 | 147 |
| 5.2.2 一级反应                 | 148 |
| 5.2.3 二级反应                 | 150 |
| 5.2.4 $n$ 级反应              | 152 |
| 5.3 温度对反应速率的影响             | 152 |
| 5.3.1 阿伦尼乌斯方程              | 153 |
| 5.3.2 活化能                  | 154 |
| 5.4 反应速率方程的建立方法            | 154 |
| 5.4.1 积分法                  | 155 |
| 5.4.2 微分法                  | 156 |
| 5.4.3 半衰期法                 | 158 |
| 5.4.4 孤立法                  | 158 |
| 5.5 复合反应动力学                | 159 |
| 5.5.1 平行反应                 | 159 |
| 5.5.2 对峙反应                 | 160 |
| 5.5.3 连串反应                 | 161 |
| 5.6 催化剂的通性                 | 163 |
| 5.6.1 催化作用的基本特征            | 163 |
| 5.6.2 催化剂的活性与稳定性           | 164 |
| 5.7 单相催化反应                 | 165 |
| 5.7.1 气相催化                 | 165 |
| 5.7.2 液相催化                 | 165 |
| 5.8 多相催化反应                 | 167 |
| 5.8.1 催化反应的一般历程            | 167 |
| 5.8.2 催化反应动力学              | 167 |
| 【典型案例】 化学动力学在乙烯氧化制环氧乙烷中的应用 | 168 |
| 思考题                        | 170 |
| 习题                         | 170 |
| <b>第6章 电化学</b>             | 174 |
| 6.1 电化学基础知识                | 174 |
| 6.1.1 导体的分类                | 174 |
| 6.1.2 原电池和电解池              | 175 |
| 6.1.3 法拉第定律                | 176 |

|        |                     |     |
|--------|---------------------|-----|
| 6.1.4  | 离子的迁移数              | 176 |
| 6.2    | 电导、电导率、摩尔电导率        | 176 |
| 6.2.1  | 电导和电导率              | 177 |
| 6.2.2  | 摩尔电导率               | 177 |
| 6.3    | 电解质离子的平均活度和平均活度因子   | 180 |
| 6.3.1  | 活度和活度因子             | 180 |
| 6.3.2  | 离子的平均活度和平均活度因子      | 180 |
| 6.3.3  | 离子强度                | 181 |
| 6.3.4  | 德拜-休克尔极限公式          | 182 |
| 6.4    | 可逆电池                | 182 |
| 6.4.1  | 电极反应和电池反应           | 182 |
| 6.4.2  | 电池符号表示法             | 183 |
| 6.4.3  | 可逆电池与不可逆电池          | 183 |
| 6.4.4  | 可逆电极的类型及其电极反应       | 184 |
| 6.5    | 电极电势                | 185 |
| 6.5.1  | 电势的种类               | 185 |
| 6.5.2  | 电池电动势               | 186 |
| 6.6    | 可逆电池热力学             | 187 |
| 6.7    | 电解与极化               | 189 |
| 6.7.1  | 分解电压                | 189 |
| 6.7.2  | 极化与超电压              | 190 |
| 6.7.3  | 析出电位                | 190 |
| 6.7.4  | 金属的共沉积及其分离          | 191 |
| 【典型案例】 | 金属的腐蚀与防腐            | 192 |
|        | 思考题                 | 193 |
|        | 习题                  | 194 |
| 第7章    | 界面现象与胶体             | 197 |
| 7.1    | 界面张力                | 197 |
| 7.1.1  | 界面现象的产生             | 197 |
| 7.1.2  | 界面张力                | 198 |
| 7.1.3  | 液-液界面张力             | 199 |
| 7.2    | 界面现象                | 199 |
| 7.2.1  | 弯曲液面的附加压力           | 199 |
| 7.2.2  | 液体对固体的润湿作用          | 200 |
| 7.3    | 吸附                  | 201 |
| 7.3.1  | 固体表面上的吸附            | 201 |
| 7.3.2  | 固体吸附理论              | 202 |
| 7.3.3  | 溶液表面的吸附             | 204 |
| 7.3.4  | 溶液表面的吸附理论——吉布斯吸附等温式 | 204 |
| 7.4    | 表面活性剂               | 205 |
| 7.4.1  | 表面活性剂的结构            | 205 |

|        |                              |     |
|--------|------------------------------|-----|
| 7.4.2  | 临界胶束浓度 .....                 | 205 |
| 7.4.3  | 表面活性剂的用途 .....               | 205 |
| 7.5    | 胶体的制备与性质 .....               | 206 |
| 7.5.1  | 分散系统的分类 .....                | 206 |
| 7.5.2  | 胶体的性质 .....                  | 207 |
| 7.5.3  | 胶体的结构 .....                  | 208 |
| 7.5.4  | 溶胶的稳定性和聚沉 .....              | 209 |
| 7.5.5  | 胶体的制备 .....                  | 210 |
| 【典型案例】 | 双子表面活性剂的合成及在制革业中的应用 .....    | 210 |
| 思考题    | .....                        | 211 |
| 习题     | .....                        | 211 |
| 部分习题答案 | .....                        | 214 |
| 附录     | .....                        | 218 |
| 附表 1   | 相对原子质量表 .....                | 218 |
| 附表 2   | 一些气体的摩尔质量和临界参数 .....         | 219 |
| 附表 3   | 某些气体的摩尔定压热容与温度的关系 .....      | 219 |
| 附表 4   | 一些物质的标准热力学数据 .....           | 220 |
| 附表 5   | 某些有机物化合物的标准摩尔燃烧焓 (25℃) ..... | 223 |
| 附表 6   | 标准电极电势表 .....                | 224 |
| 参考文献   | .....                        | 230 |

# 绪 论

## 0.1 物理化学的研究内容

### (1) 物理化学的概念

化学是研究物质性质与变化的科学。任何化学变化的发生总是伴随着物理变化。例如发生化学反应时通常有热量的吸收或放出；蓄电池中电极和溶液之间进行的化学反应导致电流的产生。反之，发生物理变化也可能导致化学变化的发生，影响化学反应的进行。例如  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  的反应，在室温下不能发生，当温度升到 973K 时迅速反应并发生爆炸，同时出现声、光、热等现象；水在常温下通电可以电解生成氢气和氧气。可见，物理变化和化学变化有着紧密的联系。人们在长期的实践中，对这种相互联系的现象不断归纳和总结，便形成了物理化学。

物理化学是化学学科的一个重要分支，是从物理变化与化学变化的联系入手，运用数学和物理学等基础学科的理论 and 实验方法探寻化学变化规律的科学。

### (2) 物理化学的研究内容

物理化学的研究内容主要有以下三个方面。

① 化学反应的方向和限度（即化学热力学） 化学热力学研究的对象是由大量粒子（原子、分子或离子）组成的宏观系统。它主要以热力学三大定律为理论基础，经过逻辑推理，导出一系列的热力学公式及结论。利用这些公式和结论判断一个化学反应向哪个方向进行？达到什么程度？最大产率是多少？对学习化工工艺、石油炼制等工艺类专业的学生而言，怎样控制外界条件（温度、压力、浓度等），使反应向有利于生产的方向发展？反应过程是吸热还是放热？能量的变化有多少？怎样控制反应器在指定条件下进行操作，怎样高效地分离提纯产品等。对学习工业分析与检测等分析类专业的学生而言，它是学习电化学分析、热值分析、色谱分析的基础。

一定条件下物质变化的限度是该条件下的平衡状态，简称平衡态。自然界中无论是化学变化还是物理变化，其方向都是从不平衡趋向平衡，达到平衡态就达到了变化的限度。所以研究可能性问题归根结底就是研究平衡问题。化学热力学的主要任务就是研究物质变化引起的能量转化及变化的可能性问题，即平衡问题。

② 化学反应速率和反应机理（即化学动力学） 化学动力学主要研究各种因素（如浓度、温度、压力、催化剂等）对化学反应速率的影响规律，探索反应进行的原理。

如前所述，化学热力学是研究物质变化过程的能量效应及过程的方向与限度，它不研究完成该过程所需要的时间及实现这一过程的具体步骤。而解决后一问题的科学，则称为化学动力学。因此化学动力学主要解决一个化学反应需要多长时间达到平衡？具体经过哪些步骤（机理）？影响反应速率的因素有哪些？怎样控制主反应，抑制副反应的发生？怎样选择催化剂？比如在常温常压下合成氨，必须从化学热力学原理及化学动力学原理两方面考虑，才能全面地确定生产的工艺路线和进行反应器的选型与设计。对工艺类学生而言，化学动力学是理解反应操作条件、优化操作的基础；对分析类专业的学生而言，它是了解近代催化分析等

技术的基础。

③ 物质的性质与微观结构的关系（即结构化学） 人们在生产实践中越来越感觉到要从本质上理解化学变化的内因，仅仅认识物质的性质是不够的，必须弄清楚物质的内部结构与性质的关系。结构化学则是系统地研究分子和晶体的结构以及结构和性能之间的关系。近代测定物质微观结构实验方法的建立，对于结构化学的发展起了决定性的推动作用。目前结构化学主要研究新构型化合物，如金属有机化合物，该研究对于工业催化剂，尤其是合成氨等工业生产用的新型催化剂的研制具有理论指导作用。根据高职化工类及相关专业的要求，本书对这部分内容不作介绍。

## 0.2 物理化学的研究方法

物理化学是自然科学的一个分支，它的形成和发展过程也遵循“实践-理论-再实践”这一循环反复、不断深化、不断发展的科学认知规律。由于学科本身的特殊性，物理化学还有其特定的研究方法，这就是热力学方法、量子力学方法、统计热力学方法。

### （1）热力学方法

热力学方法又称宏观方法，其研究对象是由大量粒子组成的宏观物质体系。以经验概括出的两个定律为基础，经过严密的逻辑推理，得到一系列热力学公式或结论，用于判别变化的方向和平衡条件。在处理问题时采用宏观的办法，不需知道体系内部的结构，不需知道变化细节，而只需知道其始态和终态。然后通过宏观量的变化（例如温度、压力、体积、吸热、放热等）来推知体系内部性质的变化，从而得出一定条件下体系的状态发生变化时体系与环境交换的能量，体系状态变化过程自动进行的方向和限度。实践证明，采用热力学方法来研究化学平衡、相平衡、反应的热效应、电化学等都取得了一定的成效，是许多科学技术的基础。

### （2）量子力学方法

量子力学方法属于微观方法，其研究的对象是单个粒子（分子或电子）。量子化学主要是研究分子中有关化学键的问题，根据量子力学的基本方程——薛定谔方程，来计算分子内电子的运动规律。将量子力学的基本原理应用于化学，探求原子结构、分子结构，从而揭示化学键的本质，阐明波谱原理，了解物质的性质与其结构的内在关系则构成了结构化学研究的内容，量子力学研究方法将在结构化学课程中采用。

### （3）统计热力学方法

统计热力学的研究对象和热力学一样，也是研究由大量物质微粒构成的宏观系统。采用统计的方法，从单个粒子（分子、原子等）的运动规律来推断大量粒子所组成的宏观体系的规律。例如，气体的压力是一个宏观可测量，从微观角度看，它是大量分子与器壁碰撞后动量改变的统计平均结果。统计力学方法把大量粒子所构成的体系的微观运动和宏观表现联系起来了。它能根据分子的性质计算宏观热力学的性质。

统计热力学方法是一种微观方法。它的研究结果可以加深我们对宏观现象本质的认识，正确解释宏观规律，提供预测物质特征及过程变化特征的可能性。

## 0.3 学习物理化学的方法

物理化学是一门研究物质性质及物质变化规律的基础理论课程，在生产、科研中得到广



泛使用,例如冶金、医药、材料、食品、轻工等,尤其是化工生产,以乙烯为原料制备乙醇为例,其反应方程式为  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 在产品的制备过程中,首先考虑的问题是当原料相互作用时,在给定条件下得到什么产品,最大产量是多少?另外,怎样将产品和副产品分离开来?这些都离不开物理化学理论的指导。

为了学好物理化学课程,每位初学者都应根据自己的经验摸索出一套适合自身特点的学习方法。下面提供的方法仅供读者学习时参考。

### (1) 做好课前预习工作

学习前首先要了解各章的知识目标、能力目标,抓住重点、难点及学习要求,以便有的放矢地学习。

### (2) 重视课堂教学环节,提高学习效率

物理化学是一门推理性很强的基础课,初学者往往感到概念、理论太抽象,难以捉摸,其实这些概念、理论都是从客观实际中概括、归纳出来的,因此,学生通过教师课堂教学掌握基本内容尤为重要。目前虽然可以通过多媒体课件或网络获取国内外著名大学教学名师的教案,但仍不能取代课堂教学。教师授课过程中,不仅融入了自身对知识的理解和体会,还融合了生产实践中积累的新知识、科学思维方法及学科的发展方向等内容。授课内容经教师精心组织,突出了重点,化解了难点,使学生更容易理解和接受,其学习效果是自学书本或教案无法替代的。因此,课堂是学生获取知识的最有效途径,应自觉听好每节课。

### (3) 准确掌握物理化学的定律和公式

物理化学与其他课程相比,公式繁多,应用条件复杂,难以掌握。但若经过自己认真推导就会发现,这众多公式所依据的基本公式并不多,庞杂繁多的公式只不过是几个基本公式在不同条件下的应用而已。因此,在学习的过程中不能仅仅记忆公式的数学表达式,还应掌握有关公式的物理意义及应用条件。通过大量的例题掌握分析问题的方法,只有这样才能记得住、用得准。否则只记住公式的形式,不加分析、不分条件地乱代公式,只会得出错误的结论。

### (4) 课后及时复习,每章结束注意总结归纳

物理化学内容的逻辑性、系统性较强,许多章节前后联系紧密,每节课后必须及时复习,尽快弄清疑难点,掌握所学内容,不要积存问题,影响后续课程的学习。学完一章后注意总结,明确每章的主要内容是什么,工业生产中解决什么问题,主要定律、原理和公式有哪些,如何应用,这样就能够抓住每章内容的轮廓,主次分明,条理清楚。同时还可以培养学生的自学能力,学生在校学习的时间是有限的,自学将是学生今后获取知识的有效途径,只有具备了一定的自学能力,才有可能解决离开学校后所面临的再学习提高的问题。

### (5) 注重实践,重视习题和实验

物理化学是理论与实验并重的学科,理论的发展离不开实验的启示和检验,学生必须掌握物理化学的基本实验技能,做实验决不可停留于按现成的实验步骤“照方抓药”,而应开动脑筋,仔细观察实验现象,课后做好数据处理并运用学过的理论知识解释实验现象,努力去发现新的规律。物理化学课程中的习题是培养学生理论联系实际,提高分析问题、解决问题能力的重要环节。独立完成一定数量的物理化学习题,不仅可以加深对课堂知识的理解、熟练准确地运用基本公式,还可以培养学生独立思考、准确运算的能力。

# 第1章 气 体

## 【知识目标】

1. 掌握理想气体的概念和特点；
2. 掌握分压、分体积概念及分压定律、分体积定律；
3. 掌握气体的液化过程及饱和蒸气压的概念；
4. 理解临界参数、压缩因子的概念；
5. 了解对应状态参数的概念及对应态原理。

## 【能力目标】

1. 能应用理想气体状态方程进行相关计算；
2. 能应用分压定律和分体积定律计算混合气体问题；
3. 能分析真实气体液化过程；
4. 能应用范德华方程、维里方程计算真实气体的  $p$ 、 $V$ 、 $T$  性质；
5. 能利用压缩因子法计算真实气体的  $p$ 、 $V$ 、 $T$  性质。

气体广泛存在于自然界中，如空气、天然气。空气是组成复杂的混合物，以氮气、氧气为主，另外还含有二氧化碳、水蒸气、臭氧、氮的氧化物、甲烷等气体。这些物质在气体中的含量因地区而异，例如，在工厂区附近，空气中就会因生产项目的不同，而分别含有氨气、二氧化硫、二氧化氮等。总的来说，空气的成分一般是比较固定的。我们所有人都离不开空气，空气的组成以及压强等相关知识在制取氧气、氮气时非常有用。

现代城市生活基本上使用天然气作为燃料。天然气可用于发电，具有缓解能源紧缺、降低燃煤发电比例的作用；天然气还是制造氮肥的最佳原料，具有投资少、成本低、污染少等特点。世界天然气占氮肥生产原料的比重平均为 80% 左右。

工业生产涉及的其他气体还非常多，如合成氨反应中的氨气、氢气、氮气，合成甲醇反应中的甲醇、氢气、一氧化碳、二氧化碳等。

气体相对于液体和固体比较简单，对气体的宏观研究和理论探索开始较早。气体的性质及变化规律是学习化学、化工不可缺少的基础知识，对研究液体和固体也有很大的帮助，是学习物理化学的重要基础知识。

对于气体的研究是从低压条件下得出规律，假设简单模型，然后再根据生产实际加以修正得出实际气体的规律。

## 1.1 理想气体 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 关系

### 1.1.1 理想气体状态方程

#### (1) 理想气体

理想气体在客观上是不存在的，是一个科学的抽象。实际气体在压力很低时，体积很大，所含气体分子的数目相对较少，分子间距离较大，彼此间的引力可忽略不计，即在较低

压力或较高温度时实际气体接近理想气体。实际气体中,凡是本身不易被液化的气体,它们的性质很近似理想气体,其中最接近理想气体的是氢气和氦气。

理想气体在微观上具有以下两个特征:

① 分子本身的大小比分子间的平均距离小得多,可以忽略,所以认为分子本身没有体积,视为质点;

② 分子间无相互作用力。

理想气体模型把气体分子本身看作无体积且分子间无作用力。理想气体是实际气体在压力很低时的一种极限情况。对研究实际气体的基本规律有着指导性意义。

## (2) 理想气体状态方程

通过大量实验,基于波义耳定律、查理定律、盖-吕萨克定律等经验定律,人们归纳出低压气体的  $p$ 、 $V$ 、 $T$  关系都服从的理想气体状态方程:

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

$$\text{或} \quad pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-2)$$

式中  $p$ ——压力, Pa;

$V$ ——体积,  $\text{m}^3$ ;

$T$ ——热力学温度, K;

$n$ ——气体的物质的量, mol;

$m$ ——气体的质量, kg;

$M$ ——气体的摩尔质量, kg/mol。

$R$ ——摩尔气体常数,其值等于  $8.314\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ,且与气体种类无关。

理想气体状态方程只适用理想气体。理想气体可以定义为:在任何温度、压强下都严格遵守理想气体状态方程的气体。实际气体处在温度较高、压力较低即气体十分稀薄时,能较好地符合这个关系式。这个方程主要应用在化工生产工艺设计中,如物料的流量、温度的控制、压力的控制等。

**【例 1-1】** 用管道输送天然气,当输送压力为  $200\text{kPa}$ 、温度为  $25^\circ\text{C}$  时,管道内天然气的密度为多少?(假设天然气可看作是纯的甲烷)

解:

$$M_{\text{甲烷}} = 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \left[ \frac{200 \times 10^3 \times 16.04 \times 10^{-3}}{8.314 \times (25 + 273.15)} \right] \text{ kg/m}^3$$

$$= 1.294 \text{ kg/m}^3$$

**【例 1-2】** 气柜内储有  $121.6\text{kPa}$ 、 $27^\circ\text{C}$  的氯乙烯 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ) 气体  $300\text{m}^3$ ,若以每小时  $90\text{kg}$  的流量输往使用车间,试问储存的气体能用多少小时?

解:假设气柜内所储存的气体可全部送往使用车间。

$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  的摩尔质量:  $M = 62.499 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$

气柜中  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  气体总的物质的量:

$$n(\text{总}) = \frac{pV}{RT} = \left( \frac{121.6 \times 10^3 \times 300}{8.314 \times 300.15} \right) \text{ mol} = 14618.6 \text{ mol}$$

$$\text{使用的时间 } t = \frac{nM}{90\text{kg/h}}$$

$$= \frac{14618.6 \text{ mol} \times 62.499 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{90\text{kg/h}} = 10.15\text{h}$$

### 1.1.2 理想气体混合物

人们在生产和生活中遇到的大多数气体都是混合气体，如空气、天然气、煤气等。对于混合气体在低压条件下同样可以用理想气体状态方程计算。

#### (1) 分压定律

在一定温度下，A、B 两种气体单独存在，体积相同，测得压力分别为  $p_A$  和  $p_B$ 。保持温度不变，将其中一个容器中的气体全部抽出并充入到另一个容器中，如图 1-1 所示。混合后气体的总压力约为  $p = p_A + p_B$ 。



图 1-1 混合气体的分压与总压示意图

混合气体的总压等于组成混合气体的各组分分压之和，这个经验定律称为道尔顿分压定律。通式为

$$p = \sum p_i \quad (1-3)$$

式中， $p_i$  为组分  $i$  的分压。

根据理想气体状态方程有

$$p_B = \frac{n_B}{V} RT \quad p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}}}{V} RT$$

两式相比有

$$\frac{p_B}{p_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = y_B$$

即

$$p_B = y_B p_{\text{总}} \quad (1-4)$$

式中， $y_B$  ( $x_B$ ) 为混合气体中任一组分 B 的摩尔分数， $y_B = \frac{n_B}{\sum n}$ ， $\sum y_B = 1$ ，无量纲。

上式表明混合气体中气体的压力分数等于摩尔分数，某组分的分压等于该组分的摩尔分数与混合气体总压的乘积，主要用于化工工艺设计或生产中各组分含量的计算。本书中气体混合物的摩尔分数一般用  $y$  表示，液体混合物的摩尔分数一般用  $x$  表示。

理想气体在任何条件下都能适用分压定律，而实际气体只有在低压下才能适用。在温度、体积恒定的情况下，某气体组分在混合前后的压力保持不变。

**【例 1-3】** 今有 20℃ 的乙烷-丁烷混合气体，充入一抽成真空的 200 cm<sup>3</sup> 容器中，直至压力达到 101.325 kPa，测得容器中混合气体的质量为 0.3897 g。试求该混合气体中两种组分的摩尔分数及分压力。

**解：**将乙烷 ( $M=30$  g/mol,  $y_1$ )、丁烷 ( $M=58$  g/mol,  $y_2$ ) 看成是理想气体：

$$\begin{aligned} pV &= nRT \\ n &= \frac{pV}{RT} = \left[ \frac{101325 \times 200 \times 10^{-6}}{8.314 \times (273.15 + 20)} \right] \text{mol} = 8.315 \times 10^{-3} \text{mol} \\ [y_1 \times 30 + (1 - y_1) \times 58] \times 8.314 \times 10^{-3} &= 0.3897 \end{aligned}$$

则  $y_1 = 0.401$ ,  $p_1 = 40.63$  kPa;  $y_2 = 0.599$ ,  $p_2 = 60.69$  kPa。

**【例 1-4】** 室温下一高压釜内有常压空气，实验时为确保安全，采用同样温度的纯氮进行置换，步骤如下：向釜内通氮气直到 4 倍于空气的压力，之后将釜内混合气体排出直至恢复常压。重复三次。求釜内最后排气至恢复常压时气体含氧的摩尔分数。

**解：**分析：每次通氮气后至排气恢复至常压  $p$ ，混合气体的摩尔分数不变。