

物理化學

王冠羣 莊宏鑫 合編

物 理 化 學

王冠羣 莊宏鑫 合編

商 務 印 書 館

內 容 簡 介

本書從中專學生實際水平出發，對於基本內容闡述較為詳盡，次要內容則有所刪節。在公式及其推導上，加強了對公式所反映的物理意義的闡述，並注意通過公式推導，對基本概念起到鞏固和深化的作用。刪去了某些推導過程繁瑣冗長，對學生理解基本概念助益不大的公式推導。在例題方面着重基本理論和基本概念的運用，避免題目類型過於分散而影響學生對基本內容的消化和掌握。在編排系統上也盡可能地考慮了適用於化工工藝和分析化學兩類不同專業的要求。

物 理 化 學

王冠羣 莊宏鑫 合編

出版者 商務印書館香港分館
香港皇后大道中三五號

印刷者 商務印書館香港印刷廠
香港英皇道芬尼街二號D

* 版權所有 *

1973年9月版

1976年4月重印

目 录

緒 論	1
一、物理化学的研究对象及內容	1
二、物理化学在国民經济中的作用	2
第一章 气 体	4
第一节 气体基本定律	4
第二节 理想气体和理想气体状态方程式	7
第三节 分压定律和分体积定律	12
第四节 气体分子运动理論	18
第五节 眞实气体	20
第六节 气体液化	24
第二章 热力学基础	27
第一节 基本概念	28
I. 热力学第一定律	31
第二节 热力学第一定律	31
第三节 热函	32
第四节 热容	33
第五节 气体的热容	35
第六节 热量計算	38
第七节 可逆过程与最大功	40
第八节 热力学第一定律对理想气体的应用	42
第九节 热力学第一定律对相变过程的应用	49
I. 热化学	51
第十节 恒容热效应与恒压热效应	51
第十一节 热化学方程式	52

第十二节	盖斯定律	55
第十三节	生成热	58
第十四节	燃烧热	62
第十五节	热效应与温度的关系	65
I. 热力学第二定律		68
第十六节	自发过程和热力学第二定律	68
第十七节	熵	70
第十八节	卡诺循环	74
第十九节	等温等容位	76
第二十节	等温等压位	77
第二十一节	理想气体的等压位	78
第三章 化学平衡		81
第一节	化学反应等温方程式	81
第二节	平衡常数 K_p 、 K_c 及其关系	83
第三节	标准生成等压位和反应的标准等压位改变	89
第四节	反应自发方向的判断	91
第五节	平衡常数和平衡组成	92
第六节	多相反应的平衡	99
第七节	平衡常数与温度的关系	102
第四章 相平衡		106
第一节	基本概念	106
第二节	相律	108
第三节	单组分体系——水的相图	109
第四节	单组分体系两相平衡时温度与压力的关系	111
第五节	简单双组分凝聚体系相图	117
第六节	相图应用的简单举例	122
第七节	形成稳定化合物的双组分体系	126
第八节	三组分体系的组成表示法	127
第九节	三组分体系等温截面图的简例	130

第五章 溶液	133
第一节 概述.....	133
第二节 气体溶于液体中的溶液.....	135
第三节 蒸气压下降—拉乌尔定律.....	138
第四节 沸点上升.....	139
第五节 凝固点下降.....	141
第六节 渗透压.....	142
第七节 理想溶液.....	144
第八节 真实溶液对理想溶液的偏差.....	145
第九节 气—液平衡组成的计算.....	147
第十节 正常类型溶液的沸点—组成图.....	150
第十一节 蒸馏与分馏原理.....	151
第十二节 恒沸混合物及其分馏.....	152
第十三节 不相溶液体混合物的蒸气压、水蒸气蒸馏.....	154
第十四节 分配定律和萃取.....	156
第六章 电化学	160
I. 电导	160
第一节 法拉第定律.....	160
第二节 电导与比电导.....	162
第三节 当量电导.....	164
第四节 电导的测定.....	165
第五节 当量电导和溶液浓度的关系.....	169
第六节 离子独立移动定律.....	170
II. 原电池	172
第七节 电极电势、液接电势和原电池电动势.....	173
第八节 电动势的测定.....	176
第九节 可逆电池.....	178
第十节 电池的记载方法.....	179
第十一节 能斯特方程式.....	180

第十二节	标准电极电势和电极电势	182
第十三节	各类电极及电极电势的计算	185
第十四节	电池电动势及其有关计算	189
第十五节	浓差电池	195
II. 电解和极化		196
第十六节	极化	196
第十七节	分解电压和超电压	198
第十八节	析出电势和超电势	200
第七章 吸附和胶体		204
I. 吸附		204
第一节	固体对气体的吸附	204
第二节	固体自溶液中的吸附	206
第三节	吸附的本性	208
I. 胶体		208
第四节	胶体体系的分类	209
第五节	胶体体系的稳定性	210
第六节	溶胶的结构	211
第七节	溶胶的凝結	213
第八节	高分子化合物溶液、凝胶	215
第八章 化学动力学		218
第一节	化学反应速度的表示法	219
第二节	反应分子数与反应级数	220
第三节	一级反应	222
第四节	二级反应	225
第五节	温度对反应速度的影响、活化能	228
第六节	多相化学反应	232
第七节	催化作用	233

緒 論

一、物理化学的研究对象及內容

任何物质都是在不停地有規律地运动、发展和变化着。物质的任何变化都不能孤立地进行，而是与其周围事物有着广泛的联系和相互制約的关系。

物质的化学变化总是伴随有物理变化，如放热或吸热以及体积的改变等。另一方面，温度、压强、浓度的改变，光綫、电场等物理因素的作用也常常能引起化学变化，或影响化学变化的进行。

早在十八世紀，人們已經在生产实践和科学实验中注意到这种相互联系，并且加以逐步总结而形成了一門独立的科学——物理化学。所以，物理化学是从物理現象与化学現象的联系，找出物质变化的基本規律的科学。它的特点是更多、更广泛地应用物理学（也包括数学）的原理与方法来研究和解决有关化学的問題。

生产技术上新要求对于自然科学的发展始終起着推动作用。生产实践經常向化学科学提出如何用最少的时间和劳力，从少量的最易获得的原料出发，得到滿足人类需要的大量产品問題。为解决这些問題，需要对化学过程进行深入、全面的研究。这就自然涉及各种化学过程中的基本規律。在各种化学过程中，物理化学負有解决如下問題的任务：

1. 物态轉变与化学反应中的平衡問題（化学热力学）；
2. 化学反应速度与机理問題（化学动力学）；
3. 物质存在的种种形式、内部結構、組成与性质間的联系等問題（物质結構）。

这些基本問題自然也往往是相互联系着的。它們可以說是物理化学的基本內容。为了研究或討論的方便，也可將它們另分成一些部分。按照教学要求和一般分章的情况，本书包括下列各章：气体、热力学基础、化学平衡、相平衡、溶液、电化学、吸附作用和胶体、化学动力学。

二、物理化学在国民經济中的作用

由于社会制度的优越性給生产力的高度发展創造了美好的前景。1949年后，在政府的领导下，物理化学科学也和其它各門科学一样，随着生产技术的迅速提高而获得了很大的发展；同时物理化学的发展也对促进各种生产技术的改进和新的生产过程的出現作出了貢獻。

化学工业与国民經济各部門有着广泛的联系；发展各种化学工业生产，对促进国民經济的普遍高涨有着重要意义。物理化学在許多化学和有关化学的工业部門中起着一定的指导作用。

基本化学工业——酸、碱、盐工业的整个生产过程，从必需条件和最适宜条件的选择，工艺流程的确定，直到产品的加工（蒸馏、精馏、浓缩、萃取、結晶等）都用到物理化学中的規律。

在合成橡胶、塑料及合成纖維等高分子合成工业中，物理化学也有其重要的地位。从測定分子量、測定內部結構、研究性能以至聚合、縮合反应中的平衡与动力学問題，都需要应用物理化学的原理和方法。

石油的精馏是相平衡的問題；而反应机理及催化作用則是合成石油的關鍵問題。解决这个問題是有机催化和化学动力学的共同任务。

电化学工业中电化学理論的指导意义是显而易見的。尖端技术中化学电源問題的解决也是电化学的功績。

冶金工业中也广泛地应用物理化学的理論。从选矿到金属熔炼、鑄錠和加工，处处都有物理化学問題。在各种金属的冶炼

中，不論是用“化学法”还是“电解法”，都必須用物理化学来闡明对各种冶金反应进行的有利或不利条件，以便更好地控制和改善工业生产。

我們不可能把所有使用物理化学的部門都提到。但仅就上述几个例子就足以看出物理化学在国民經济各部門中起到的作用了。物理化学的重要作用可以归結为以下几点：

（一）控制化学反应，从而能够加强生产过程的控制，大大提高劳动生产率并且逐步更完全和合理地利用原料。更重要的是将許多新型的化学反应变为生产过程，从自然界广泛存在的原料制取人类所需要的产品。这方面涉及物理化学的主要是化学平衡以及化学动力学和催化作用的問題。

（二）分离和提純，为了提供稀有的和重要的原材料，以滿足尖端技术所需要的高純物质，同时从天然資源如海水和盐湖中提取許多有价值的元素，都需要应用物理化学中的相平衡原理以及发展和采用新的物理化学实验方法。

（三）寻找和制取所需的新型化学电源，这方面主要是电化学的任务。

（四）創造和提供新的工程技术材料、燃料和原料，以适应在高度技术基础上发展着的各部門对新材料日益增长的需要（諸如高熔点的、高硬度的、高导电率的、耐腐蝕的材料，半导体，高能燃料，高效肥料……）。解决这类問題是整个化学学科的共同任务，而物理化学应该解决物质的結構与性能間的关系，找出决定各种性能和物质結構的規律性，从而可以按我們的要求制取和合成各种所需要的物质。

第一章 气 体

我們通常接触到的物质是由大量分子聚集而成的。一般說来，物质有三种聚集状态，即气态、液态和固态。

气态的基本特征是分子間距离很大，分子間作用力很小，每个分子的运动很少受分子間作用力的影响。因此，气体可以充滿整个容器，沒有一定形状、容易被压缩。

固态的基本特征是組成固体的物质微粒(分子、原子或离子)間距离很小，相互作用力很大，使得这些微粒在通常情况下，只能以一定平衡位置为中心，作不規則的振动。因此，固体有一定形状和体积，很难被压缩。

液体性质介于气体和固体性质之間。与气体相比，液体中分子間作用力要大得多，而分子間距离要小得多。但是液体中分子仍然可以平动和轉动，因而液体有流动性。在这点上，它与气体相似，故常将气体和液体統称流体。液体中分子的分布虽不象在固体中那样有規則，但也不象气体中的那样混乱无秩序。因此，液体有一定体积，也較难压缩，但沒有一定形状，液体形状是随容器形状而定的。

物质以那种聚集状态存在，是由温度及压强等外界条件决定的。当条件改变时，物质常可以从一种聚集状态轉变为另一种聚集状态。

物质三种聚集状态中以气体性质最为簡單，对气体性质的研究开始得也較早，实验和理論探索所得成果也較完整，而且气体性质与后續章节的联系也較密切，本章中将討論气体的一般物理性质。

第一节 气体基本定律

自十七世紀至十九世紀初期，在实验研究中陆續地发现了一
此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

些气体性质所遵循的基本规律。我们称这些规律为气体基本定律。现在将这些定律分述如下：

波义尔定律 (1662) 在一定温度下一定质量的气体，其体积与压强成反比。它可以用数学式表示如下：

$$Pv = k_1 \quad (1-1a)$$

式中 P 是压强， v 是一定质量的气体在一定温度时的体积。常数 k_1 的大小决定于温度、气体种类及其质量。如以 v_1 和 v_2 表示某气体在两种压强 P_1 和 P_2 时的体积，则 (1-1a) 式可写作：

$$P_1 v_1 = P_2 v_2 \text{ 或 } \frac{P_1}{P_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad (1-1b)$$

盖·吕萨克定律 (1802) 在一定压强下一定质量的气体，其体积与绝对温度成正比。以数学式表示则为：

$$\frac{v}{T} = k_2 \quad (1-2a)$$

式中 T 为绝对温度，它与摄氏温度 t 的关系为： $T = 273.16 + t$ ；常数 k_2 的大小是由压强、气体种类及其质量决定的。如以 v_1 和 v_2 表示某气体在两个温度 T_1 和 T_2 时的体积，则 (1-2a) 式可写作：

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2} \quad (1-2b)$$

与上述关系相似，也发现一定质量的气体，当体积恒定时，其压强与绝对温度成正比，即：

$$\frac{P}{T} = k_3 \quad (1-3a)$$

常数 k_3 的大小决定于气体体积、种类及其质量。如以 P_1 和 P_2 表示气体在两个温度 T_1 和 T_2 时的压强，则 (1-3a) 式可写作：

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (1-3b)$$

前述的两个定律分别地表示了一定质量的气体在 P 、 v 、 T 三个物理量中，当一个固定时，另外两者之间的关系。这种关系也可以在平面坐标中用曲线表示出来。

波义尔定律所确定的气体压强与其体积间的函数关系是一个双曲线方程式。因此，当以压强为纵坐标，以体积为横坐标作图

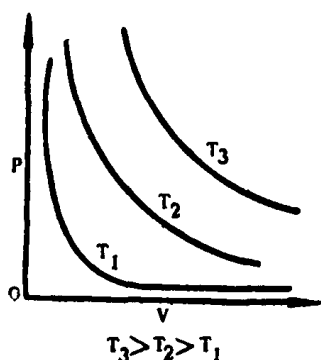


图 1-1 气体等温线

时，所得图象如图 1-1。按照波义尔定律的条件，图中同一条曲线上各点的温度应该是相同的，所以每条曲线都称为等温线。不同曲线为不同温度时的等温线。图 1-1 中 $T_3 > T_2 > T_1$ ，因为一定质量的某种气体在同一体积条件下比较时，温度越高，气体压强应该越大。

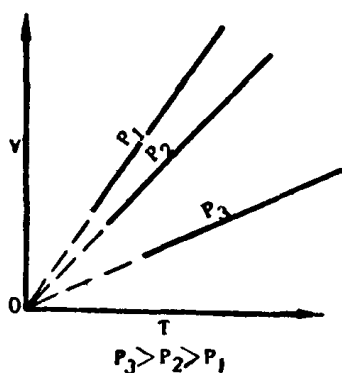


图 1-2a 气体等压线

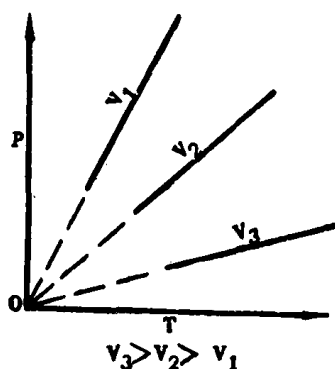


图 1-2b 气体等容线

盖·吕萨克定律表明气体体积与绝对温度间是正比关系。当以体积为纵坐标，以绝对温度为横坐标作图时，所得应为通过坐标原点的直线。当然在温度较低时，物质就已经发生了聚集状态的转变；因而图 1-2 a 中，温度较低以至于原点处，这些直线使用了虚线来表示。每一条线上的各点，气体压强具有一个恒

定的值，因此每条綫都称为等压綫。因为一定质量的某种气体在同一温度下，压强越低，气体体积越大，故图 1—2 a 中 $P_3 > P_2 > P_1$ 。

同样根据压强与绝对温度的关系，可得出等容綫的图象，如图 1—2 b；图中的 $v_3 > v_2 > v_1$ 。

阿佛加德罗定律 (1811) 同温、同压下，各种气体当体积相同时，其中含有的分子数目也是相同的。或同温、同压下，分子数目相同的气体，其体积是相等的。

第二节 理想气体和理想气体状态方程式

理想气体 随着科学的发展，测量仪器也日益精密，人们就发现上述这些气体基本定律并不能在任何温度与压强条件下，很好地描述气体的行为。只有当温度较高而压强较低即气体十分稀薄时，气体基本定律才是较为适用的。在这种条件下，气体分子间的平均距离很远，分子间的作用力可以忽略，而分子本身体积与气体体积相比较也是可以忽略的。为了深入探讨气体性质，在研究过程中提出了理想气体的假定：凡是在任何温度与压强下，都能严格地遵守气体基本定律的气体称为理想气体。这也就是说理想气体在任何条件下，分子本身体积与气体体积相比较都是可以忽略的，即把理想气体的分子当作是没有体积的质点；另外也假定分子之间不存在作用力。虽然理想气体仅仅是一种假定，但气体温度较高，压强越低，气体越稀薄时，其性质与理想气体的性质越相近。一般在常温常压下，把真实气体当作理想气体，运用理想气体的规律解决一些生产实际问题还是可以的。

理想气体状态方程式 波义尔定律和盖·吕萨克定律分别地表明了一定质量的气体在其压强、体积和温度间，一个固定时，另外两个物理量间的关系。把这两个定律结合起来，并运用阿佛加德罗定律，可以得出表示理想气体的压强、体积、温度和克分子数四者之间关系的方程式，称为理想气体状态方程式。

设有一定质量的理想气体，其最初压强为 P_1 ，温度为 T_1 ，体

积为 v_1 。当其压强变为 P_2 ，而温度为 T_2 时，其体积为 v_2 。现将这一变化分作两步来进行如图 1—3 所示：首先在 T_1 恒温下，使气体压强变为 P_2 ，此时气体体积为 v' 。按照波义尔定律：

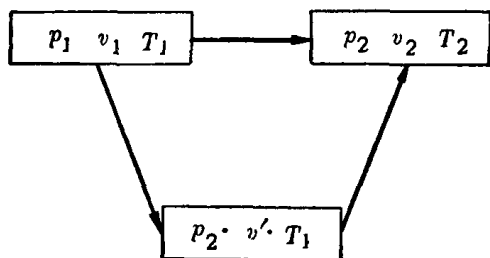


图 1—3

$$P_1 v_1 = P_2 v'$$

而

$$v' = \frac{P_1 v_1}{P_2}$$

然后使气体在 P_2 恒压下，进一步变化至温度为 T_2 ，气体体积将从 v' 变化至 v_2 。根据盖·吕萨克定律：

$$\frac{v'}{T_1} = \frac{v_2}{T_2}$$

或

$$v' = \frac{T_1 v_2}{T_2}$$

显然可得如下关系：

$$\frac{P_1 v_1}{P_2} = \frac{T_1 v_2}{T_2}$$

移项整理后得

$$\frac{P_1 v_1}{T_1} = \frac{P_2 v_2}{T_2} \quad (1-4)$$

对于这一定质量的理想气体，可以写出下列关系：

$$\frac{Pv}{T} = k \quad (1-5a)$$

或

$$Pv = kT \quad (1-5b)$$

式中 常数 k 的数值与气体种类及其质量有关。

对一克分子气体来说，(1-5b) 式中的体积为气体的克分子体积 V 。当把真实气体看作是理想气体时，按照阿佛加德罗定律可得出—克分子任何气体的体积（克分子体积）在同温同压下是相等的，这是因为—克分子的任何气体所含的分子数目是相同的，即都等于阿佛加德罗常数， 6.023×10^{23} 。因此，(1-5b) 式中的 k 代之以 R ， R 为适用于—克分子理想气体的常数，称为理想气体常数或简称气体常数，其值与作为理想气体来看的各个真实气体的种类无关。这样 (1-5b) 式可写为：

$$PV = RT \quad (1-6)$$

按照同一定律也可得出在恒定温度和压强下，气体分子数目或克分子数增加时，气体体积应该成比例地增大。因此， n 克分子气体的体积 v ，应是其在同温同压下，克分子体积 V 的 n 倍，即

$$v = nV$$

或

$$V = v/n \quad (1-7)$$

把 (1-7) 式代入 (1-6) 式中时，可得出适用于 n 克分子的理想气体状态方程式：

$$Pv = nRT \quad (1-8)$$

由于

$$n = \frac{g}{M}$$

式中 g 为气体的质量， M 为该气体的克分子量，故 (1-8) 式也可写为

$$Pv = \frac{g}{M} RT \quad (1-9)$$

当以 v 除 (1-9) 式则得

$$P = \frac{gRT}{Mv}$$

而 g/v 为单位体积中气体质量，即密度 d ，故

或

$$P = \frac{dRT}{M}$$

$$d = \frac{PM}{RT} \quad (1-10)$$

理想气体常数的值 根据 (1-8) 式可知

$$R = \frac{Pv}{nT} \quad (1-11)$$

由 (1-11) 式可以看出气体常数 R 的值与压强及体积所用单位有关。当压强以大气压为单位，体积以升为单位时，一克分子理想气体在一大气压和 273.16°K 时，所占体积为 22.414 升。将这些数代入 (1-11) 式

$$R = \frac{Pv}{nT}$$

$$= \frac{1 \times 22.414}{1 \times 273.16}$$

$$= 0.082054$$

$$\approx 0.08205 \text{ 升} \cdot \text{大气压} / \text{度} \cdot \text{克分子}$$

在公制单位中，压强单位为达因/厘米²，体积单位为厘米³。因为一个大气压相当于76厘米汞柱，在 0°C 时，汞的密度为13.595克/厘米³。因此

$$1 \text{ 大气压} = 76 \times 13.595 \times 980.7 \text{ 达因} / \text{厘米}^2$$

其中980.7厘米/秒²为重力加速度，乘出后得

$$1 \text{ 大气压} = 1.013 \times 10^6 \text{ 达因} / \text{厘米}^2$$

若压强单位用达因/厘米²，气体体积单位用厘米³，则

$$R = \frac{Pv}{nT}$$

$$= \frac{1.013 \times 10^6 \times 22.414 \times 10^3}{1 \times 273.16}$$

$$= 8.314 \times 10^7 \text{ 尔格} / \text{度} \cdot \text{克分子}$$

$$= 8.314 \text{ 焦耳} / \text{度} \cdot \text{克分子}$$