

化学工人自学丛书



物理化学

钱受仁

化学工业出版社

化学工人自学丛书

物理化学

钱受仁 编

化学工业出版社

化学工人自学丛书
物 理 化 学
钱受仁 编

*

化学工业出版社出版
(北京和平里七区十六号楼)
化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张22字数500千字印数1—8,300
1982年12月北京第1版1982年12月北京第1次印刷
统一书号15063·3449定价1.75元

本书是在中国工业出版社1965年出版的“工人、工长读物《物理化学基础》一书的基础上，经过修改和补充编写而成。这是一本供广大化学工人自学的、论述化学基础理论的普及读物。

全书共分十章，主要包括：气体，热力学第一定律、第二定律，热化学，化学平衡，溶液，相平衡，电解质溶液，电动势，化学动力学等。每章末附有小结以及复习题和习题，可供读者复习和练习。

本书初稿完成后，请北京化工学院朱卓群、刘秀英、于淑华、郭鸿猷等同志作过审查。

《化学工人自学丛书》

出版说明

为了普及化工生产技术知识和理论知识，提高我国化工企业广大工人的科学技术水平，以适应加速实现化学工业现代化的需要，特组织编写出版这套《化学工人自学丛书》。

这套丛书的内容包括化学、化工技术，基础理论以及化工生产工艺和设备，并反映当代新技术、新工艺、新设备、新材料。叙述力求深入浅出，理论联系化工生产实际，便于自学。根据化学工业多行业、多工种的特点，本丛书除分册出版无机化学、有机化学、化工生产原理等基础理论和基础技术读物外，还将出版化学工业各主要行业的生产工艺操作、主要化工设备机器的安装和检修、生产分析、化工仪表及自动化等方面的图书。

本丛书主要供化工企业具有初中以上文化程度的工人和其他有关人员自学。通过自学，达到或接近中等专业学校毕业的水平。也可作为各化工企业的技工学校教学参考书和考工评级的参考读物；还可供化工中等专科学校教师和学生参考。

前 言

物理化学是从事化学和化工工作的人员必须学习和掌握的一门学科。物理化学，以它的丰富多采的内容，严密深邃的推理，以及与生产实际的紧密联系，构成了本学科的特色与实用价值，因而也就吸引着化学、化工战线的同志们对它的学习和研究。

本书是在中国工业出版社1965年出版的“工人、工长读物”《物理化学基础》一书的基础上经过修改和补充编写而成，主要供广大化学工人自学之用。基于这样的读者对象，编者在编写和修改、补充过程中，始终注意加强物理概念的阐述，减少繁复的数学推演；在叙述内容时，尽量做到由浅入深，由具体到抽象，循序渐进，并力求文字通顺、易懂，以使读者能够进行自学，通过学习收到实效。但是，由于编者水平有限，本书不论在取材、内容的深度和广度以及文字叙述等方面，都会有不当之处，热忱期望读过本书的同志们予以批评与指正。

编 者

一九八一年五月

目 录

前言

第一章 气体	1
第一节 概论	1
一、物质和物质的聚集状态	1
二、外界条件对聚集状态的影响	2
三、研究气体的重要性和研究气体的途径	2
四、四个物理量的含义及度量方法	3
第二节 低压下气体的实验定律	5
一、波义耳定律——气体的体积与其压强的关系	6
二、查理士-给吕萨克定律	8
三、阿佛加德罗定律	11
第三节 理想气体状态方程式	13
一、真实气体和理想气体	13
二、理想气体状态方程式	14
三、气体常数 R	17
第四节 理想气体状态方程式的应用	19
第五节 混合气体	23
一、摩尔分数或千摩尔分数	24
二、道尔顿分压定律	25
三、阿末格分体积定律	28
第六节 气体的分子运动理论	33
一、几个基本概念	34
二、理想气体分子运动公式的推演	36
三、温度及压强的微观概念	39

四、扩散定律	41
第七节 理想气体分子运动公式的推论	43
第八节 真实气体与理想气体的偏差	45
第九节 范德华方程式	48
第十节 气体的液化和临界状态	55
第十一节 高压气体普遍化计算法	61
一、对比参数和对应状态	61
二、压缩因子 Z	63
三、压缩因子图	65
第十二节 混合气体的计算	68
一、混合气体的平均分子量	68
二、高压下混合气体的计算	69
小结	72
复习题与习题	75
第二章 热力学第一定律	80
第一节 引言	80
一、能量的转换	80
二、能量守恒和能量转换守恒	82
第二节 基本概念及术语	83
一、体系和环境	83
二、体系的性质	84
三、体系的状态和状态函数	86
四、过程	88
第三节 功与膨胀功	89
一、功	89
二、膨胀功	91
第四节 热与功热当量	95
第五节 内能与热力学第一定律	97
一、内能	97

二、热力学第一定律	98
第六节 不可逆过程、可逆过程和最大功	102
一、不可逆过程	102
二、可逆过程和最大功	103
第七节 理想气体的膨胀功	108
一、自由膨胀	108
二、恒容过程	109
三、恒压过程	110
四、恒温过程	110
第八节 等温可逆膨胀功与压缩功的图解	111
第九节 焓	116
一、恒容过程	117
二、恒压过程	118
第十节 热容量	121
一、热容	121
二、热容与温度的关系	123
三、平均热容	125
四、混合气体的热容计算	127
第十一节 理想气体的绝热膨胀功	128
第十二节 热力学第一定律对理想气体的应用	135
小结	141
复习题与习题	144
第三章 热化学	148
第一节 引言	148
一、热效应	148
二、恒压反应热与恒容反应热	149
三、 ΔH 与 ΔU 的关系	149
第二节 ΔH 与 ΔU 的互求	149
第三节 热化学方程式	151

第四节	标准反应热效应与盖斯定律	153
第五节	生成热与燃烧热	156
一、	生成热	156
二、	燃烧热	161
第六节	反应热的键能计算法	163
一、	化学键与键能	163
二、	利用键能计算反应热的方法步骤	169
第七节	相变热	170
第八节	溶解热与稀释热	172
一、	溶解热	172
二、	稀释热	174
第九节	中和热与电离热	176
一、	中和热	176
二、	电离热	177
第十节	反应热与温度的关系——基尔戈夫定律	178
小结	185
复习题与习题	187
第四章	热力学第二定律	193
第一节	引言	193
一、	热力学第一定律的局限性	194
二、	平衡状态	195
三、	自发过程的判断标准、方向及限度	196
第二节	热力学第二定律的实践基础	198
一、	热机和热机效率	198
二、	卡诺循环	199
三、	冰机	205
四、	第二类永动机幻想的破灭	207
第三节	不可逆过程的再认识	210
一、	不可逆过程的等效性	210

二、不可逆过程的总代表——功变为热的变化	213
第四节 热力学第二定律	214
第五节 关于能量品位的概念	219
第六节 过程自发的判断——熵	221
一、不可逆过程与“热”	221
二、选1K作标准温度	224
三、熵的引出	225
四、熵是状态函数	227
第七节 熵变与不可用能	228
一、熵变与不可用能	228
二、不同品位热量（或冷量）的价值尺度	230
第八节 熵变计算举例	232
一、理想气体各种过程的熵变	232
二、孤立系的熵变	237
第九节 体系的熵变	241
第十节 第二定律的统计意义	246
第十一节 热力学第二定律和熵	248
第十二节 热力学位	250
一、自由能(F)与自由焓(Z)	250
二、F与Z的名称	253
三、恒温过程中的 ΔF 及 ΔZ	253
四、非膨胀功（有用功）	255
小结	258
复习题与习题	261
第五章 化学平衡	265
第一节 引言	265
第二节 质量作用定律	265
一、质量作用定律的热力学推导	266
二、关于质量作用定律的几点讨论	267

第三节	平衡常数	270
一、	K_p 与 K_c 的关系	270
二、	K_p 与 K_V 的关系	271
三、	K_p 与 K_n	273
四、	K_a	273
第四节	化学反应等温方程式	274
第五节	化学反应的标准自由焓	276
一、	自标准生成自由焓求反应的 ΔZ° 及 K_p	276
二、	从 $\Delta Z^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S$ 计算 ΔZ°	278
三、	对化学反应方向的估计	280
第六节	均匀气相平衡	281
一、	无摩尔数变化的反应	281
二、	有摩尔数变化的反应	284
第七节	多相体系的化学平衡	291
一、	多相平衡中的平衡常数	291
二、	分解压	291
第八节	吕·查德理原理	293
一、	浓度	294
二、	温度	294
三、	压强	295
第九节	温度对平衡常数的影响	296
一、	平衡常数与温度的关系	296
二、	不同温度下平衡常数的计算	298
第十节	压强对化学平衡的影响	303
第十一节	惰性气体对平衡的影响	305
第十二节	高压下的化学平衡	307
小结	309
复习题与习题	313
第六章	溶液	317

第一节 概述	317
一、物质分散系	318
二、溶质、溶剂、溶液	319
三、溶解过程	319
第二节 溶液成分表示法	320
一、百分浓度	321
二、摩尔分数	322
三、混合法	323
第三节 溶解度	328
一、饱和溶液和溶解度	328
二、影响溶解度的因素	329
第四节 气体在液体中的溶解度——亨利定律	333
第五节 液体在液体中的溶解度	337
第六节 分配定律及其应用	340
一、分配定律	340
二、分配定律的应用——萃取	342
第七节 稀溶液的依数性	345
一、饱和蒸气压	345
二、蒸气压与温度、外压的关系	347
三、拉乌尔定律	348
第八节 稀溶液的冰点下降	352
第九节 稀溶液的沸点上升	358
第十节 渗透压	361
小结	365
复习题与习题	368
第七章 相平衡	371
第一节 概论	371
第二节 相数、组分、自由度的意义	372
一、相	372

二、组分数	373
三、自由度	378
第三节 相律	378
第四节 单组分体系的相图	381
第五节 单组分体系两相平衡时温度与压强的关系	384
第六节 二组分体系的一些基本情况	390
第七节 理想溶液和实际溶液	392
一、理想溶液和拉乌尔定律	392
二、真实溶液	396
第八节 二组分体系之一——双液体系	398
一、理想溶液的蒸气压—组成相图	399
二、蒸气压—组成相图的物理意义	402
三、温度—组成相图 ($T-x$ 图)	403
四、气—液组成相图 ($y-x$ 图)	404
五、真实溶液的相图	406
第九节 分馏原理	409
第十节 杠杆规则	413
第十一节 二组分不互溶体系的气—液平衡——水蒸汽蒸馏	415
第十二节 二组分体系之二——固—液体系	418
一、简单低共熔相图	419
二、生成化合物类型的相图	427
三、完全互溶的固溶体二组分相图	430
四、形成部分互溶的固·液相图	431
第十三节 三组分体系	432
一、等边三角形的几个性质	433
二、直线规则和杠杆规则	436
三、部分互溶的三组分体系	436
四、水和两盐的三组分体系	440
小结	441

复习题与习题	448
第八章 电解质溶液	452
第一节 引言	452
第二节 电解质溶液的依数性	452
一、电解质溶液依数性的“反常”	453
二、溶液的导电现象	456
第三节 部分电离理论	456
一、电离度	459
二、决定电离的因素	463
三、部分电离理论的局限性	466
第四节 电解质溶液的电导	467
一、两类导体	467
二、电解质溶液的导电机构	468
第五节 法拉第电解定律	469
一、电解第一定律	469
二、电解第二定律	471
第六节 电导、比电导、当量电导	474
一、电导及比电导	474
二、当量电导	477
第七节 溶液电导的测定	479
第八节 当量电导与浓度的关系、离子独立运动定律	484
第九节 电导测定的实际应用	488
一、弱电解质离解度 α 及电离常数的测定	488
二、难溶性盐溶解度的计算	489
三、电导滴定	490
第十节 强电解质溶液的理论简述	493
一、强电解质完全电离的概念	493
二、离子相互作用的概念	494
三、活度与活度系数	497

四、离子强度	502
小结	504
复习题与习题	507
第九章 电动势	510
第一节 化学能和电能	510
第二节 电池的电动势	511
一、电动势的概念	511
二、电池 $E.M.F.$ 的定义	513
第三节 电池的标记符号	513
第四节 电池 $E.M.F.$ 的主要来源	515
一、金属插入水中的情况	516
二、金属放在溶液中的情况	517
第五节 扩散电位和接触电位	518
一、扩散电位	519
二、接触电位	521
第六节 可逆电池和可逆电极	521
一、可逆电池	521
二、可逆电极	523
第七节 能斯特方程式—— $E.M.F.$ 和溶液浓度的关系	525
一、自由焓和 $E.M.F.$	525
二、可逆电池的 $E.M.F.$	527
第八节 电极电位	529
一、电极电位	529
二、电极电位的符号和标准电极电位	529
三、还原电极电位	531
第九节 电池计算举例	532
第十节 几种常用电极	542
一、氢电极	542
二、甘汞电极	544

三、氧化还原电极	545
四、氢醌电极	548
五、玻璃电极	549
第十一节 浓差电池	551
一、溶液浓度不同的浓差电池	551
二、电极浓度不同构成的浓差电池	552
第十二节 电池电动势的测量和标准电池	554
第十三节 电池电动势测定的应用	558
一、计算电池反应的各种热力学函数	559
二、求平衡常数	559
三、求微溶性盐的溶度积	562
四、溶液pH值的测定	564
五、电位滴定	567
小结	568
复习题与习题	570
第十章 化学动力学	573
第一节 引言	573
一、化学反应的两方面的基本问题	573
二、化学动力学的意义和内容	574
三、化学动力学的特点	575
第二节 化学反应速度与浓度的关系	576
一、反应速度的表示方法	576
二、反应速度的测定	579
第三节 反应速度与浓度的关系	580
一、基元反应和非基元反应	580
二、基元反应的速度方程——质量作用定律	581
三、速度常数	586
四、反应速度方程式	587
第四节 化学反应的动力学分类	589