



教育部高职高专规划教材

物理化学

● 王振琪 吴晓明 杨一平 编



化学工业出版社
教材出版中心

教育部高职高专规划教材

物 理 化 学

王振琪 吴晓明 杨一平 编

化学工业出版社
教材出版中心
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/王振琪,吴晓明,杨一平编.—北京:化学工业出版社,2002.7
教育部高职高专规划教材
ISBN 7-5025-3928-X

I.物… II.①王… ②吴… ③杨… III.物理化学-高等学校:技术学校-教材 IV.064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 053153 号

教育部高职高专规划教材

物 理 化 学

王振琪 吴晓明 杨一平 编

责任编辑:陈有华

责任校对:李 林

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 21 字数 510 千字

2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3928-X/G·1079

定 价:32.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

全国高等职业教育化工专业教材编审委员会

主 任：赵杰民

副 主 任：张鸿福 李顺汀 田 兴 黄永刚 任耀生

基础化学组：李居参 赵文廉 宋长生
苏 静 胡伟光 初玉霞 丁敬敏 王建梅 张法庆
徐少华

数理基础组：于宗保 王绍良 王爱广
金长义 陈 泓 朱芳鸣 高 松 刘玉梅 杨 凌
董振珂 李元文 丛文龙 傅 伟

化工基础组：唐小恒 周立雪 秦建华
王小宝 张柏钦 张洪流 邢鼎生 张国铭 徐建良
周 健

化工专业组：刘德崢 陈炳和 杨宗伟
王文选 文建光 田铁牛 李贵贤 梁凤凯 卞进发
杨西萍 舒均杰 郑广俭

人文社科组：曹克广 霍献育 徐沛林
刘明远 曾悟声 马 涛 侯文顺 曲富军 高玉萍
史高锋 赵治军

工程基础组：丁志平 刘景良 姜敏夫
魏振枢 律国辉 过维义 吴英绵 章建民 张 平
许 宁 贺召平

出版说明

高职高专教材建设工作是整个高职高专教学工作中的重要组成部分。改革开放以来,在各级教育行政部门、有关学校和出版社的共同努力下,各地先后出版了一些高职高专教育教材。但从整体上看,具有高职高专教育特色的教材极其匮乏,不少院校尚在借用本科或中专教材,教材建设落后于高职高专教育的发展需要。为此,1999年教育部组织制定了《高职高专教育专门课程基本要求》(以下简称《基本要求》)和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》(以下简称《培养规格》),通过推荐、招标及遴选,组织了一批学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师,成立了“教育部高职高专规划教材”编写队伍,并在有关出版社的积极配合下,推出一批“教育部高职高专规划教材”。

“教育部高职高专规划教材”计划出版500种,用5年左右时间完成。这500种教材中,专门课(专业基础课、专业理论与专业能力课)教材将占很高的比例。专门课教材建设在很大程度上影响着高职高专教学质量。专门课教材是按照《培养规格》的要求,在对有关专业的人才培养模式和教学内容体系改革进行充分调查研究和论证的基础上,充分吸取高职、高专和成人高等学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验和教学成果编写而成的。这套教材充分体现了高等职业教育的应用特色和能力本位,调整了新世纪人才必须具备的文化基础和技术基础,突出了人才的创新素质和创新能力的培养。在有关课程开发委员会组织下,专门课教材建设得到了举办高职高专教育的广大院校的积极支持。我们计划先用2~3年的时间,在继承原有高职高专和成人高等学校教材建设成果的基础上,充分汲取近几年来各类学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验,解决新形势下高职高专教育教材的有无问题;然后再用2~3年的时间,在《新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划》立项研究的基础上,通过研究、改革和建设,推出一大批教育部高职高专规划教材,从而形成优化配套的高职高专教育教材体系。

本套教材适用于各级各类举办高职高专教育的院校使用。希望各用书学校积极选用这批经过系统论证、严格审查、正式出版的规划教材,并组织本校教师以对事业的责任感对教材教学开展研究工作,不断推动规划教材建设工作的发展与提高。

教育部高等教育司

2001年4月3日

前 言

本书是为了适应 21 世纪社会对人才培养的需要, 根据全国高职化工类教材的教学基本要求而编写的, 作为高职化工类及各相关专业物理化学课程的教材。

本教材从培养高等技术应用性人才的目标出发, 贯彻实际、实践、实用的原则, 在教材内容的选择上从理论到例题、思考题、习题都注重与生产实际紧密结合。“以应用为目的、必需够用为度”, 有针对性地选择应用性、实用性较强的内容, 删减了与化工及相关专业联系不大的内容, 并融入了现代科技的新知识和新技术, 拓宽学生的知识视野, 培养学生的创新能力, 为后续课程的学习奠定坚实的理论基础。在教材内容的组织上, 重概念、重结论、重应用。对基本定律与公式的推导用小字给出, 重点讲明物理意义及适用条件, 并配备较多紧密联系实际例题, 对相关问题进行分析与讨论, 总结规律、强化应用, 提高学生分析问题、解决问题的能力。在教材内容的结构上, 将溶液与相平衡合并为一章, 使其结构更紧凑, 内容更简练。每章开篇设有学习目标, 指出本章应知应会的内容, 便于学生有的放矢地学习。章末设有本章小结、思考题、习题和阅读材料, 以便学生学以致用, 巩固提高。为了适应各不同专业的需求, 编写时力求由浅入深循序渐进, 并适当扩展了某些内容。例如, 为适应工业分析类、环境与安全类专业的需要, 强化了电化学的内容。力求教材内容安排具有可组合、可选择的模块化形式, 可根据不同专业、不同层次学生学习物理化学的要求, 有目的地进行取舍。

全书共分九章, 其中绪论、第四章由天津职业大学王振琪和辽宁石化职业技术学院杨一平编写; 第一章、第六章由杨一平编写; 第二章、第三章由王振琪和河北化工医药职业技术学院吴晓明编写; 第五章、第七章由连云港化工高等专科学校李善忠编写; 第八章、第九章由吴晓明编写。全书由王振琪统稿, 辽宁石化职业技术学院李居参主审。参加审稿的还有辽宁石化职业技术学院温泉、吕欣等。编者对各位提出的宝贵意见和建议特致谢意, 本书的编写也得到了化学工业出版社及全国化工高职教材编审委员会的有关领导和同志的关心和指导, 在此一并表示衷心的感谢。

由于编者的水平有限, 书中难免有不妥或错误之处, 恳请读者批评指正。

编者

2002 年 4 月

内 容 提 要

针对高等职业技术教育对化工类各专业人才培养的需要,本书重点阐述物理化学基本概念、基本理论及其在生产中的有关应用。每章开始均设有学习目标,章末有阅读材料、本章小结、思考题、习题,以强化理论在实际中的运用及课后训练。

全书内容共分9章:气体的 p - V - T 关系及液化条件;热力学第一定律;热力学第二定律;相平衡;化学平衡及规律;电化学基础;界面现象;化学动力学;胶体。

本书为高等职业技术学院化工类及相关专业的物理化学课程教材,也可供其他从事化工类及相关专业人员参考。

目 录

本书常用的符号意义和单位	1
绪论	3
一、什么是物理化学	3
二、为什么学习物理化学	3
三、怎样学习物理化学	4
第一章 气体的 p - V - T 关系及液化条件	5
学习目标	5
第一节 低压气体的 p - V - T 关系	5
一、压力、体积和温度	5
二、低压气体的经验定律	6
三、理想气体状态方程	6
四、低压气体的特点和理想气体模型	8
五、低压气体 p - V - T 关系的处理方法	8
第二节 分压定律和分体积定律	9
一、混合气体的组成	9
二、分压定律	10
三、分体积定律	12
四、气体混合物的摩尔质量	15
第三节 中、高压气体的 p - V - T 关系	16
一、中、高压气体的特点	16
二、中、高压气体 p - V - T 关系的处理方法	17
第四节 气体的临界状态及液化条件	20
一、气体的 p - V_m 图	21
二、气体的临界状态及其液化条件	22
第五节 对应状态原理及压缩因子图	23
一、对比参数与对应状态原理	24
二、压缩因子图	25
阅读材料 超临界流体	29
本章小结	30
思考题	32
习题	33
第二章 热力学第一定律	35
学习目标	35
第一节 基本概念	35
一、系统和环境	35

二、系统的性质	36
三、状态和状态函数	36
四、热力学平衡态	37
五、过程和途径	38
第二节 热力学第一定律	39
一、热力学能	39
二、热	40
三、功	40
四、热力学第一定律	42
第三节 恒容热与恒压热	43
一、恒容热	43
二、焓	43
三、恒压热	44
第四节 变温过程热的计算	45
一、摩尔热容	45
二、变温过程热的计算	47
三、理想气体在单纯 p 、 V 、 T 变化过程中 ΔU 和 ΔH 的计算	51
四、液、固体在单纯 p 、 V 、 T 变化过程中 ΔU 和 ΔH 的计算	53
第五节 可逆过程和可逆体积功的计算	53
一、可逆过程	53
二、理想气体的可逆绝热过程方程	55
三、理想气体可逆体积功的计算	56
第六节 相变热的计算	60
一、相和相变	60
二、摩尔相变焓	61
三、相变热的计算	61
第七节 化学反应热的计算	64
一、基本概念	64
二、化学反应热的计算	67
第八节 气体的节流膨胀	75
一、焦耳-汤姆生实验	75
二、节流膨胀	75
阅读材料 化学热力学的发展趋势	76
本章小结	77
思考题	81
习题	82
第三章 热力学第二定律	84
学习目标	84
第一节 热力学第二定律	84
一、自然界中几种过程的方向和限度	84

二、自发过程及其特征	85
三、热力学第二定律的表达方式	85
第二节 熵和熵判据	86
一、熵的引出	86
二、熵判据	87
第三节 物理过程熵差的计算	89
一、 $\Delta S_{\text{环境}}$ 的概念	89
二、 ΔS 计算的基本思路	90
三、单纯 p 、 V 、 T 变化过程 ΔS 的计算	90
四、相变过程 ΔS 的计算	94
第四节 化学反应熵差的计算	95
一、热力学第三定律	95
二、标准摩尔熵	96
三、化学反应熵差的计算	96
第五节 吉布斯函数和亥姆霍兹函数	97
一、吉布斯函数	98
二、亥姆霍兹函数	99
三、 ΔG 和 ΔA 的计算	100
第六节 热力学函数的一些重要关系式	101
一、热力学基本方程	101
二、对应系数关系式	102
三、麦克斯韦关系式	102
第七节 偏摩尔量和化学势	103
一、偏摩尔量	103
二、化学势	106
三、化学势判据	107
第八节 气体的化学势及逸度	108
一、理想气体的化学势	108
二、真实气体的化学势和逸度	109
阅读材料 热能的综合利用与热泵原理简介	111
本章小结	112
思考题	114
习题	115
第四章 相平衡	117
学习目标	117
第一节 相律	117
一、相、组分及自由度	117
二、相律	119
第二节 单组分系统相图	121
一、相图的绘制	122

二、相图分析	122
三、相图的应用	123
第三节 单组分系统两相平衡时压力和温度的关系	124
一、克拉贝龙方程	124
二、克劳修斯-克拉贝龙方程	126
第四节 多组分系统分类及组成表示法	128
一、多组分单相系统的分类	128
二、多组分系统组成表示法	128
第五节 拉乌尔定律和亨利定律	129
一、拉乌尔定律	130
二、亨利定律	131
第六节 理想液态混合物	133
一、理想液态混合物的汽-液平衡	133
二、二组分理想液态混合物的汽-液平衡相图	135
三、相图的应用	137
四、理想液态混合物中各组分的化学势	139
第七节 理想稀溶液	140
一、稀溶液中溶剂和溶质的化学势	140
二、稀溶液的依数性	141
第八节 真实液态混合物与溶液	145
一、二组分真实液态混合物的汽-液平衡相图	145
二、真实液态混合物和溶液的化学势及活度	147
第九节 二组分液态完全不互溶系统的汽-液平衡	149
一、二组分液态完全不互溶系统的特点	149
二、水蒸气蒸馏	149
三、二组分液态完全不互溶系统的汽-液平衡相图	151
第十节 分配定律和萃取	151
一、分配定律	151
二、萃取	152
第十一节 二组分液态部分互溶系统的液-液平衡相图	153
一、共轭溶液	153
二、二组分液态部分互溶系统的液-液平衡相图	154
三、相图的应用	154
第十二节 二组分系统固-液平衡相图	155
一、具有简单低共熔点系统的相图	155
二、二组分固态完全互溶系统的固-液平衡相图	158
阅读材料 反渗透及膜技术简介	159
本章小结	160
思考题	162
习题	163

第五章 化学平衡及其规律	166
学习目标.....	166
第一节 化学反应的平衡条件.....	166
一、摩尔反应吉布斯函数.....	166
二、化学反应的平衡条件.....	167
第二节 等温方程及标准平衡常数.....	167
一、理想气体化学反应的等温方程.....	167
二、理想气体化学反应的标准平衡常数.....	168
三、理想气体化学反应的 $K^\ominus$ 与 K_p 、 K_y 、 K_n 、 $K_c^\ominus$ 的关系	170
四、有纯态凝聚相参加的理想气体反应.....	171
第三节 平衡常数的测定及应用.....	171
一、平衡常数测定的一般方法.....	171
二、平衡常数的应用.....	172
第四节 标准摩尔反应吉布斯函数的计算.....	174
一、由 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$	174
二、由 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$	174
三、由 $K^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$	175
第五节 温度对化学平衡的影响.....	176
一、等压方程式.....	176
二、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为定值时等压方程式的积分式	177
三、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为温度的函数时等压方程的积分式	179
第六节 压力及惰性气体等对化学平衡的影响.....	179
一、总压力对理想气体反应平衡转化率的影响.....	179
二、恒温恒压下惰性气体对平衡转化率的影响.....	180
三、反应物对比对平衡转化率的影响.....	181
第七节 真实反应的化学平衡.....	182
一、真实气体反应的化学平衡.....	182
二、真实液相中反应的化学平衡.....	184
阅读材料 乙酸乙酯生产条件的分析.....	184
本章小结.....	186
思考题.....	187
习题.....	188
第六章 电化学基础	190
学习目标.....	190
第一节 电解质溶液的导电机理.....	190
一、电解质溶液的导电机理.....	190
二、法拉第定律.....	191
三、电流效率.....	193
第二节 电解质溶液的电导率和摩尔电导率.....	193
一、电导.....	193

二、电导率	194
三、摩尔电导率	194
四、摩尔电导率与浓度的关系	195
五、离子独立运动定律	196
第三节 电导测定的应用	197
一、计算电导率和摩尔电导率	198
二、求弱电解质的电离度	199
三、检验水的纯度	199
四、求微溶盐的溶解度	200
五、电导滴定	201
第四节 电解质溶液的平均活度和平均活度系数	201
一、电解质溶液的活度和活度系数	202
二、离子的平均活度和平均活度系数	203
第五节 可逆电池	205
一、原电池	205
二、原电池的表示方法	205
三、可逆电池	206
第六节 能斯特方程	207
一、 E 与 $\Delta_r G_m$ 的关系	207
二、 $E^\ominus$ 与 $K^\ominus$ 的关系	208
三、能斯特方程	208
四、电极电势和标准电极电势	209
第七节 电极的种类	214
一、第一类电极	214
二、第二类电极	215
三、第三类电极	216
第八节 原电池的设计	217
一、设计思路	217
二、设计方法	219
第九节 电池电动势的测定	220
一、原电池电动势的测定	220
二、韦斯顿标准电池	221
三、电池电动势测定的应用	221
第十节 浓差电池和液体接界电势	226
一、浓差电池	226
二、液体接界电势	228
第十一节 分解电压	228
一、分解电压	229
二、分解电压的计算	230
第十二节 极化作用	231

一、电极的极化·····	231
二、极化曲线·····	231
三、电解池和原电池极化曲线的差别·····	233
第十三节 电解时的电极反应·····	233
一、阴极反应·····	233
二、阳极反应·····	234
第十四节 金属的电化学腐蚀及防护·····	235
一、金属的电化学腐蚀·····	236
二、金属的防护·····	237
第十五节 化学电源·····	239
一、锌-锰电池·····	239
二、铅蓄电池·····	240
三、银-锌电池·····	240
四、燃料电池·····	240
阅读材料 化学传感器·····	241
本章小结·····	242
思考题·····	245
习题·····	245
第七章 界面现象 ·····	248
学习目标·····	248
第一节 表面张力·····	248
一、液体的表面张力·····	248
二、比表面吉布斯函数·····	249
三、界面热力学公式·····	251
第二节 润湿现象·····	252
一、润湿·····	252
二、接触角及杨氏方程·····	253
三、弯曲液面的附加压力·····	253
第三节 分散度对物质性质的影响·····	254
一、比表面·····	254
二、分散度与蒸气压的关系·····	255
三、亚稳状态和新相生成·····	257
第四节 吸附现象·····	258
一、吸附的概念·····	258
二、固体表面对气体分子的吸附·····	260
三、溶液表面的吸附·····	262
第五节 表面活性剂·····	264
一、表面活性剂的结构·····	264
二、表面活性剂的分类·····	264
三、表面活性剂的性能·····	265

四、表面活性剂的应用·····	266
第六节 乳状液·····	268
一、乳状液的定义及分类·····	268
二、乳状液的物理性质·····	268
三、乳状液的形成和破坏·····	269
四、乳状液的应用·····	270
阅读材料 微乳状液·····	271
本章小结·····	271
思考题·····	273
习题·····	273
第八章 化学动力学·····	275
学习目标·····	275
第一节 化学反应速率·····	275
一、反应速率的定义·····	275
二、反应速率的图解表示·····	276
三、基元反应和复合反应·····	276
四、基元反应的速率方程——质量作用定律·····	277
五、反应级数·····	277
六、反应速率常数·····	278
第二节 具有简单级数的化学反应·····	278
一、一级反应·····	278
二、二级反应·····	280
第三节 温度对反应速率的影响·····	283
一、范特霍夫规则·····	284
二、阿伦尼乌斯方程·····	284
三、活化能·····	286
第四节 对峙反应·····	287
第五节 平行反应·····	289
第六节 连串反应·····	290
第七节 链反应·····	291
一、链反应的基本步骤·····	291
二、链反应的分类·····	292
三、支链反应与爆炸界限·····	292
第八节 催化反应·····	293
第九节 多相催化反应·····	295
一、气-固相催化反应的一般机理·····	295
二、只有一种反应物的表面反应为控制步骤的气-固相催化反应的速率方程·····	295
阅读材料 酶催化反应简介·····	296
本章小结·····	297
思考题·····	299

习题	300
第九章 胶体	302
学习目标	302
第一节 分散系统分类	302
一、分子分散系统	302
二、粗分散系统	302
三、胶体分散系统	302
第二节 胶体的动力性质	303
一、布朗运动	303
二、扩散	304
三、沉降平衡	304
第三节 胶体的电学性质	305
一、电泳	305
二、胶体粒子带电的原因	305
三、胶体粒子的结构	306
四、热力学电势和电动电势	306
第四节 胶体的聚沉	308
一、电解质的聚沉作用	308
二、正负胶体的相互聚沉	309
三、高分子化合物的聚沉作用	309
阅读材料 微胶囊	310
本章小结	310
思考题	312
习题	312
附录	313
附录一 某些气体的范德华常数	313
附录二 某些物质的临界参数	313
附录三 某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	314
附录四 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵及 摩尔定压热容	314
附录五 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	317
附录六 一些电极的标准电极电势	318
参考文献	319

本书常用的符号意义和单位

符 号	意 义	单位(或定义式)	符 号	意 义	单位(或定义式)
p	压力	Pa	γ	绝热指数	
V	体积	m^3	S	熵(第三章)	J/K
T	热力学温度	K	$C_{V,m}$	摩尔定容热容	J/(mol·K)
n	物质的量	mol	$C_{p,m}$	摩尔定压热容	J/(mol·K)
R	摩尔气体常数	J/(K·mol)	G	吉布斯函数(第三章)	J
m	质量	kg	A	亥姆霍兹函数(第三章)	J
y_B	气相摩尔分数		μ	化学势	J/mol
V_m	摩尔体积	m^3/mol	f	逸度	Pa
ρ	密度	kg/m^3	Φ	逸度系数(第三章)	
M	摩尔质量	kg/mol	ϕ	相数(第四章)	
a	范德华常数(第一章)	$(\text{Pa}\cdot\text{m}^6)/\text{mol}^2$	S	物种数(第四章)	
b	范德华常数(第一章)	m^3/mol	F	自由度(第四章)	
Z	压缩因子		R	化学反应平衡式数(第四章)	
p^*	饱和蒸气压	Pa	R'	独立的浓度限制条件数	
T_c	临界温度	K	C	组分数	
p_c	临界压力	Pa	w	质量分数	
V_c	临界体积	m^3	x_B	液相摩尔分数	
T_r	对比温度		b_B	质量摩尔浓度(第四章)	mol/kg
p_r	对比压力		c_B	物质的量浓度	mol/ m^3
V_r	对比体积		k_x	以 x_B 表示浓度的亨利系数	Pa
p'_c	虚拟临界压力	Pa	k_b	以 b_B 表示浓度的亨利系数	Pa·kg/mol
T'_c	虚拟临界温度	K	k_c	以 c_B 表示浓度的亨利常数	Pa· m^3/mol
Q	热	J	K	分配系数	
W	功	J	K_f	凝固点下降常数	K·kg/mol
W'	非体积功	J	K_b	沸点上升常数	K·kg/mol
U	热力学能	J	π	渗透压	Pa
H	焓	J	T_f	凝固点	K
下标“R”	可逆		T_b	沸点	K
α	相态		a	活度(第四章)	
β	相态		γ	活度系数(第四章)	
(g)	气态		$\Delta_r G_m$	摩尔反应吉布斯函数	J/mol
(l)	液态		$\Delta_r G_m^\ominus$	标准摩尔反应吉布斯函数	J/mol
(s)	固态		$\Delta_r G_m^\ominus$	标准摩尔生成吉布斯函数	J/mol
$\Delta_r H_m$	摩尔相变焓	kJ/mol	Q_p	压力商	
$\Delta_r^\circ H_m$	摩尔蒸发焓	kJ/mol	$K^\ominus$	标准平衡常数	
$\Delta_r^\circ H_m$	摩尔熔化焓	kJ/mol	K_p	压力平衡常数	
$\Delta_r^\circ H_m$	摩尔升华焓	kJ/mol	K_y	摩尔分数平衡常数	
ν_B	化学计量数		K_n	物质的量平衡常数	
ξ	反应进度	mol	$K_c^\ominus$	物质的量浓度平衡常数	
$\Delta_r H_m$	摩尔反应焓	kJ/mol	α	转化率(第五章)	
$\Delta_r H_m^\ominus(T)$	标准摩尔反应焓	kJ/mol	r	反应物配比	
$\Delta_r H_{m,B}^\ominus(T)$	标准摩尔生成焓	kJ/mol	Q	电量(第六章)	C
$\Delta_c H_{m,B}^\ominus(T)$	标准摩尔燃烧焓	kJ/mol	F	法拉第常数(第六章)	C/mol