



21世纪 高职高专通用教材

物理化学

郑桂富 唐化梅 主编

田宪曾 主审

上海交通大学出版社

21世纪高职高专通用教材

物 理 化 学

主 编 郑桂富 唐化梅

副主编 施 翔

主 审 田宪曾

上海 交 通 大 学 出 版 社

内 容 摘 要

本书依据高职高专的教学特点及要求编写,在内容及选材上把握“必须、够用”的原则,对相近的内容进行了有机地融合,力求简明贴切。

全书共分八章:气体、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、溶液及相平衡、电化学、表面现象与胶体、化学动力学。为培养学生独立思考和训练学生运用所学理论解决实际问题的能力,每章均配有适量的习题。

物理化学

郑桂富 唐化梅 主编

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 877 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:张天蔚

常熟市文化印刷厂印刷 全国新华书店经销

开本:890mm×1240mm 1/32 印张:13.75 字数:395 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月第 1 次印刷

印数:1—6050

ISBN 7-313-02633-1/O·135 定价:21.50 元

版权所有 侵权必究

序

发展高等职业技术教育,是实施科教兴国战略、贯彻《高等教育法》与《职业教育法》、实现《中国教育改革与发展纲要》及其《实施意见》所确定的目标和任务的重要环节;也是建立健全职业教育体系、调整高等教育结构的重要举措。

近年来,年青的高等职业教育以自己鲜明的特色,独树一帜,打破了高等教育界传统大学一统天下的局面,在适应现代社会人才的多样化需求、实施高等教育大众化等方面,做出了重大贡献。从而在世界范围内日益受到重视,得到迅速发展。

我国改革开放不久,从1980年开始,在一些经济发展较快的中心城市就先后开办了一批职业大学。1985年,中共中央、国务院在关于教育体制改革的决定中提出,要建立从初级到高级的职业教育体系,并与普通教育相沟通。1996年《中华人民共和国职业教育法》的颁布,从法律上规定了高等职业教育的地位和作用。目前,我国高等职业教育的发展与改革正面临着很好的形势和机遇:职业大学、高等专科学校和成人高校正在积极发展专科层次的高等职业教育;部分民办高校也在试办高等职业教育;一些本科院校也建立了高等职业技术学院,为发展本科层次的高等职业教育进行探索。国家学位委员会1997年会议决定,设立工程硕士、医疗专业硕士、教育专业硕士等学位,并指出,上述学位与工程学硕士、医学科学硕士、教育学硕士等学位是不同类型的同一层次。这就为培养更高层次的一线岗位人才开了先河。

高等职业教育本身具有鲜明的职业特征,这就要求我们在改革课程体系的基础上,认真研究和改革课程教学内容及教学方法,努力加强教材建设。但迄今为止,符合职业特点和要求的教材却似凤毛麟角。由泰州职业技术学院、上海第二工业大学、金陵职业大学、扬州职业大学、彭城职业大学、沙州职业工学院、上海交通高等职业技术学校、上海

交大技术学院、上海汽车工业总公司职工大学、江阴职工大学、江南学院、常州职业技术师范学院、苏州职业大学、锡山市职业教育中心、上海商业职业技术学院、福州大学职业技术学院、芜湖职业技术学院、青岛职业技术学院、宁波高等专科学校、上海工程技术大学等 70 余所院校长期从事高等职业教育、有丰富教学经验的资深教师共同编写的《21 世纪高职高专通用教材》，将由上海交通大学出版社陆续向读者朋友推出，这是一件值得庆贺的大好事，在此，我们表示衷心的祝贺。并向参加编写的全体教师表示敬意。

高职教育的教材面广量大，花色品种甚多，是一项浩繁而艰巨的工程，除了高职院校和出版社的继续努力外，还要靠国家教育部和省（市）教委加强领导，并设立高等职业教育教材基金，以资助教材编写工作，促进高职教育的发展和改革。高职教育以培养一线人才岗位与岗位群能力为中心，理论教学与实践训练并重，二者密切结合。我们在这方面的改革实践还不充分。在肯定现已编写的高职教材所取得的成绩的同时，有关学校和教师要结合各校的实际情况和实训计划，加以灵活运用，并随着教学改革的深入，进行必要的充实、修改，使之日臻完善。

阳春三月，莺歌燕舞，百花齐放，愿我国高等职业教育及其教材建设如春天里的花园，群芳争妍，为我国的经济建设和社会发展作出应有的贡献！

叶春生

2000 年 4 月 5 日

前 言

高等职业教育是以培养技术型、技能型人才为主要目标的高等教育，在我国开展的时间不长。传统的本科、专科教学模式影响和制约着高职教育。为了培养面向生产第一线的技术型、技能型高级技术人才，改变以往的教学模式和教材结构势在必行，本书正是为适应这一形势而编写的。

物理化学是化工、轻工、制药、环境保护、冶金等专业的一门主要的基础课程，它不仅为后续课程奠定了必要的理论基础，而且它的原理在许多领域里都得到了应用。然而，由于物理化学中的一些概念比较抽象、公式繁琐，学生学起来比较费力。为此，我们在编写中既充分考虑了高职教育的培养目标，使内容能尽量联系实际，又侧重于对实际问题的理解，使所学的知识转化为技能，增强解决实际问题的能力。在编写中，我们还十分注意物理化学本身的科学性、系统性和严密性，尽量做到由实例引出概念，由具体到抽象，努力使文字通俗易懂，深入浅出，同时注意避开复杂的公式推导和较深的数学公式，着重定义及其数学表达式的物理意义及使用条件的阐述。为了帮助对基本概念的理解，尽可能做到图文并茂，并选择了针对性很强又结合生产实际的例题。为适应不同专业的需要，本书还编写了带有“*”标记的节次，供不同专业自行取舍。每章末都附有一定数量的习题，供学生练习。

全书共八章，它们分别是气体、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、溶液及相平衡、电化学、表面现象与胶体、化学动力学。

本书由蚌埠高等专科学校郑桂富副教授、南京化工学校唐化梅高级讲师主编，泰州职业技术学院施翔副教授副主编。参加编写的人员

(按姓氏笔画为序)有：蚌埠高等专科学校许晖讲师、蚌埠高等专科学校郑桂富副教授、泰州职业技术学院施翔副教授、南京化工学校唐化梅高级讲师、南京化工学校雷玲讲师。

全书由泰州职业技术学院田宪曾副教授主审。

在本教材编写过程中，蚌埠高等专科学校、泰州职业技术学院和南京化工学校的有关领导给予了大力支持，田宪曾同志在审稿中提出了许多宝贵意见，在此表示衷心的感谢。

由于编者水平所限，书中错误和不当之处在所难免，希望使用本书的教师和学生多提宝贵意见，以便今后进一步改正和提高。

编 者

2000年10月

目 录

绪论	1
1 气体	3
1.1 理想气体状态方程	3
1.2 道尔顿定律和阿马格定律	7
1.3 真实气体及范德华方程	13
1.4 真实气体的液化与临界性质	18
1.5 对应状态原理与压缩因子	21
习题	28
2 热力学第一定律	31
2.1 基本概念	31
2.2 热力学第一定律	39
2.3 恒容热、恒压热及焓	41
2.4 热容	43
2.5 可逆过程与可逆体积功	48
2.6 热力学第一定律对理想气体的应用	54
2.7 热力学第一定律对相变过程的应用	64
*2.8 节流膨胀	71
2.9 化学反应热效应	73
2.10 标准摩尔反应焓的计算	79
2.11 标准摩尔反应焓与温度的关系	87
习题	93
3 热力学第二定律	97
3.1 自发过程的共同特征	97

3.2	热力学第二定律的表述	99
3.3	卡诺循环和卡诺定理	100
3.4	熵函数	105
3.5	熵变的计算与熵判据的应用	112
3.6	热力学第三定律与化学反应熵变的计算	123
3.7	亥姆霍兹函数与吉布斯函数	126
3.8	热力学关系式	135
	习题	139
4	化学平衡	142
4.1	偏摩尔量和化学势	142
4.2	化学反应的方向和平衡条件	148
4.3	等温方程及标准平衡常数	150
4.4	平衡常数表示式	153
4.5	平衡常数测定和平衡组成计算	158
4.6	标准摩尔反应吉布斯函数	161
4.7	温度对标准平衡常数的影响	164
4.8	其它因素对化学平衡的影响	170
*4.9	真实气体反应的化学平衡	175
	习题	181
5	溶液及相平衡	185
5.1	溶液及组成的表示方法	185
5.2	拉乌尔定律和亨利定律	187
5.3	理想溶液和非理想溶液	190
5.4	稀溶液的依数性	199
5.5	相律	206
5.6	组分系统的相图	210
5.7	二组分完全互溶系统的气-液平衡相图	212

5.8	二组分液态部分互溶及完全不互溶系统的气-液平衡相图	225
5.9	二组分固态完全不互溶凝聚系统的液-固平衡相图	231
*5.10	三组分物系的相图简介	238
	习题	242
6	电化学	246
6.1	电解质溶液的导电机理及法拉第定律	247
6.2	电解质溶液的电导、电导率和摩尔电导率	251
6.3	电导测定的应用	260
6.4	电解质的平均活度和平均活度系数	265
6.5	可逆电池与可逆电极	270
6.6	可逆电池电动势的测定	276
6.7	可逆电池的热力学	278
6.8	电极电势	282
6.9	逆电池电动势的计算及电动势测定的应用	286
6.10	极化作用	294
6.11	电解时电极上的反应	300
	习题	302
7	表面现象与胶体化学	305
7.1	表面张力和表面吉布斯函数	307
7.2	润湿与铺展	311
7.3	弯曲液面的附加压力	313
7.4	微小液滴的饱和蒸气压	316
7.5	固体表面的吸附作用	319
7.6	液体表面的吸附现象和表面活性剂	329
7.7	胶体的分类和基本特征	334
7.8	溶胶的性质	336

7.9 溶胶的稳定与聚沉·····	346
7.10 乳状液·····	350
习题·····	353
8 化学动力学·····	355
8.1 化学反应速率·····	356
8.2 化学反应的速度方程式·····	359
8.3 速率方程的积分形式·····	364
8.4 速率方程的确定·····	374
8.5 温度对化学反应速率的影响·····	379
8.6 典型的复合反应·····	385
8.7 复合反应速率的近似处理方法·····	401
8.8 催化作用·····	406
习题·····	414
附录·····	418
附录1 国际单位制·····	418
附录2 元素的相对原子质量表·····	419
附录3 基本常数·····	420
附录4 换算系数·····	420
附录5 某些物质的临界参数·····	421
附录6 某些气体的恒压热容与温度的关系·····	422
附录7 某些有机化合物的标准燃烧焓25℃·····	423
附录8 一些物质在298.15K及101325Pa的热力学性质·····	424
参考文献·····	430

绪 论

物理化学又称理论化学。它是从观察物理现象和化学现象的联系入手,应用物理学的基本原理和方法,研究复杂物体所发生的各种化学变化,并从中找出有关化学变化的基本规律的一门科学。

物理化学所研究的内容主要有以下三个方面:

1) 化学反应的方向和限度

一个化学反应在指定条件下,能否朝着我们需要的方向进行?如果能进行,它将进行到什么限度?外界条件如温度、压力、浓度等的改变对反应有什么影响?反应过程中能量的转换关系如何?研究这类问题的是化学热力学,它解决化学反应的方向性、限度(平衡)及能量关系等问题。

2) 化学反应的速率与机理

一个化学反应的速率如何,反应是怎样进行的(即反应机理),外界条件(如温度、浓度、催化剂等)对反应速率的影响,反应速率的控制等等,这是化工生产中人们十分关心的问题。掌握了这些规律,就可以控制化学反应,使之按人们要求的方向进行,并提高产率。这部分内容属于化学动力学。

3) 物质的性质与微观结构的关系

无论是过程的平衡规律还是速率规律,都与物质的性质有关,而物质的宏观性质归根到底是由物质的微观结构决定的。用量子力学的原理和现代实验手段,研究分子的结构、晶体与液体的结构及分子间的力与物质宏观性质之间的关系,便形成了物理化学的另一分支,叫物质结构。根据我们的教学要求,本书不介绍物质结构部分。

物理化学是学习化工、轻工、制药、环境保护、冶金等专业的一门重要的基础课程,它不仅为后续课程奠定了必要的理论基础,而且

它的原理在许多领域里都得到应用。然而，由于物理化学中的一些概念比较抽象，公式繁多，需要学生花较多的精力才能学好，为此，我们提出以下几点学习建议，供读者参考。

(1) 对本课程所涉及的物理、化学和数学的基础知识及运算技能要有一定的准备。虽然，这些基础知识在前置课程中已学习过，但如不能联系本课程作必要的复习，往往在学习上会造成困难，以致不能很好地理解。

(2) 要准确理解每一个基本概念、名词术语的含义。对每一个概念、名词术语都要逐字地、反复地体会其定义及建立该定义的条件，因为只有这样才能准确、灵活地运用这些概念、定义去解决问题。

(3) 本门课程公式较多，但大多数都比较简单，而且互相之间都有一定联系。因此，只要记住一些基本的公式，其它公式就可一一推导出来。

对公式的掌握，一定要在理解的基础上去记忆。所谓理解即不但要知道公式中每一个符号代表什么物理量，而且要知道该公式的适用条件。如果不分场合乱用，就会得出错误的结果或结论。

(4) 物理化学的内容系统性很强，前后联系紧密，在学习中要善于不断地归纳总结。通过总结，抓住每一节、每一章的重点，抓住概念与概念、公式与公式之间的联系，抓住处理各种问题的基本思路、方法和要点。学习中还要注意不断地复习，这样才能熟练掌握所学过的知识，并达到融会贯通、运用自如的境界。

(5) 要认真做好实验，学会仔细观察现象，理解所学的知识与观察到的实验现象间的关系和变化规律，掌握实验方法和基本技能，培养理论联系实际的能力。

(6) 在学习过程中要重视习题的练习。习题是培养学生独立思考和训练学生运用所学理论解决实际问题能力的重要环节，只听课、记笔记和看书而不做习题是绝对不可能学好物理化学的，因此必须对做习题给予充分的重视。

1 气 体

宏观世界是由大量的分子、原子等微观粒子聚集而成的。一般说来，物质的聚集状态主要有气态、液态和固态。在三种聚集状态中气体是最简单的一种聚集状态，其宏观性质表现出来的规律也简单得多，最容易用分子模型进行研究。

气体物质广泛存在于人类生活的空间之中，对人类的生存起着重要的影响。在化工生产中，由于气体具有良好的流动性与混合性，所以，许多反应物质经常是以气体形式存在。因此，对有关气体的性质及其变化规律的研究具有重要的实际意义。

气体有各种各样的性质，对一定量的纯气体，压力 p 、温度 T 和体积 V 是三个最基本的性质。而对于气体混合物，基本性质中还包括组成。这些基本性质都是可以直接测定的，也是化工生产过程控制的主要指标和研究其它性质的基础。此外，物质的压力、温度和体积之间是互相联系的，描述这些性质间定量关系的方程称为状态方程。状态方程是研究物质性质间定量关系及化工设计中必然要涉及的一个重要方程。本章主要研究气体的 p 、 V 、 T 性质，为气体的计算和后续章节的学习打下基础。

1.1 理想气体状态方程

1.1.1 气体经验定律

自17世纪初期，人们就开始研究低压下气体的物质的量 n 与它们的 p 、 V 、 T 性质间的相互关系，总结出了三个经验定律。

1) 波义尔(R.Boyle)定律

在恒温下，一定量任何气体其体积与压力成反比。

即

$$pV = \text{常数} (n, T \text{ 恒定}) \quad (1.1)$$

2) 盖·吕萨克(J.Gay-Lussac)定律

在恒压下，一定量任何气体其体积与热力学温度成正比。

即

$$\frac{V}{T} = \text{常数} (n, p \text{ 恒定}) \quad (1.2)$$

3) 阿伏加德罗(A.Avogadro)定律

在恒温 and 恒压下，任何气体的体积与物质的量成正比。

即

$$\frac{V}{n} = \text{常数} (T, p \text{ 恒定}) \quad (1.3)$$

1.1.2 理想气体状态方程

1.1.2.1 理想气体

波义耳定律和盖·吕萨克定律表明，低压下各种气体的 p 、 V 、 T 关系有一定的共同规律。随着科学的发展和实验技术的不断改进，人们发现上述这些气体经验定律并不能在任何温度与压力下，都能很好地描述气体的行为，只有当温度较高，压力较低时，气体经验定律才较为适用。在这种条件下，气体分子间的平均距离很大，分子间的作用力可忽略不计，分子本身占有的体积相对于整个气体的体积也可以忽略不计，不同气体的差别消失了。在此基础上，为了深入探讨气体的性质，研究中提出了理想气体这个抽象概念。在任何温度和压力下均能严格服从气体经验定律的气体称为理想气体。

显而易见，理想气体在客观上是不存在的，它只是真实气体在高温、压力趋于零时的一种极限。从微观上看它是一种分子本身没有体积，分子间无相互作用力的气体。

1.1.2.2 理想气体状态方程

将前述三个经验定律相结合，可整理出理想气体 p 、 V 、 T 、 n 四者之间关系的方程

$$pV = nRT \quad (1.4)$$

称为理想气体状态方程。式(1.4)中 p 的单位为 Pa； V 的单位为 m^3 ； T 的单位为 K； n 的单位为 mol； R 称为摩尔气体常数或简称为气体常数，单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，其值由实验确定。

因为物质的量 n 等于质量 m 与摩尔质量 M 之比 (m/M)，而密度 ρ 等于质量 m 与体积 V 之比 (m/V)，所以理想气体状态方程还可以表示为

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (1.5)$$

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (1.6)$$

式中 m 的单位为 kg； ρ 的单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ； M 的单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

理想气体状态方程十分有用，可用它进行许多低压气体的计算。如果有了必要的实验数据，除了可计算方程式 p 、 V 、 T 、 n 各量中的任一个以外，还可以用来求气体的密度、摩尔质量等。

1.1.2.3 摩尔气体常数 R

气体常数的数值，原则上可以通过对一定量气体直接测定 p 、 V 、 T 数值，然后代入理想气体状态方程式计算。但真实气体只有当压力很低 ($p \rightarrow 0$) 时才接近理想气体，但压力很低时，实验不好操作，数据很难精确，所以常采用外推法求出 $\lim_{p \rightarrow 0} pV_m$ 的数据，再由式 (1.4) 求出 R 值。在 273.15K 时，分别对 1mol 的 Ne、 O_2 和 CO_2 进行实验，测出不同压力下三种气体的 pV_m 值，作出 pV_m - p 恒温线，如图 1.1 所示。图中水平虚线是理想气体的恒温线，表示在恒温下，理想气体的 pV_m 值不随压力而变化。Ne、 O_2 和 CO_2 的恒温线都不同程度地偏离了水平虚线，而且随着压力的降低，偏离水平虚线的程度减小。当把

恒温线外推至 $p \rightarrow 0$ 时, 各种气体交于同一点, pV_m 都趋于 $2271.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。于是得出 R 的值为

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} (pV_m) / T = \frac{2271.1}{273.15} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

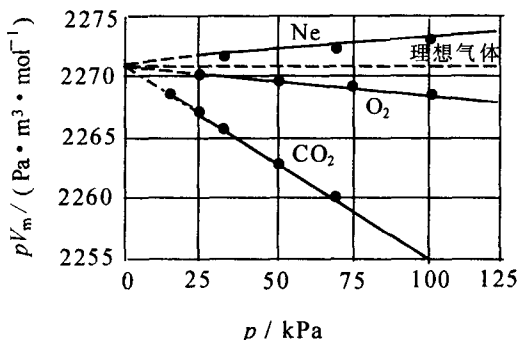


图1.1 273.15K下Ne、O₂、CO₂的 pV_m - p 等温线

在其它温度条件下进行类似的测定, 所得 R 的数值完全相同。气体常数 R 的值应当熟记, 若 pV_m 的量纲不同, R 值也不同。在以往可用的公制单位中, $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。遇到其它的单位制, 其值可通过单位换算因子求出。

例1.1 由气柜经管道输送压力为 141.86 kPa , 温度为 313.15 K 的乙烯, 求管道内乙烯的密度。(已知乙烯的摩尔质量 $M = 28 \times 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 乙烯可看作是理想气体。)

解: 已知: $p = 141.86 \text{ kPa}$, $T = 313.15 \text{ K}$, $M = 28 \times 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

则由式(1.6)可得

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{(141.86 \times 10^3) \times (28 \times 10^{-3})}{8.314 \times 313.15} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \\ = 1.53 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

例 1.2 有一气柜, 体积为 2000 m^3 , 内装氢气(设为理想气体), 压力 直保持为 104.0 kPa , 设夏季的最高温度为 315.15 K , 冬季的最低温度为 235.15 K 。问该气柜在冬季最多可比夏季多装多少千克氢气?