



中等专业学校教材

物理化学

(第三版)

庄宏鑫 编

ZHONGDENGZHUANYEXUEXIAOJIAOCAI

化学

中等专业学校教材

物理化学

(第三版)

庄宏鑫 编

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/庄宏鑫 编. —3 版. —北京:化学工业出版社, 1998(2001.6 重印)
中等专业学校教材
ISBN 7-5025-2011-2

I. 物… II. 庄… III. 物理化学-专业学校-教材
IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 06945 号

中等专业学校教材
物 理 化 学
(第三版)
庄宏鑫 编
责任编辑:梁 虹
责任校对:马燕珠
封面设计:于 兵

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话:(010)64918013
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市管庄永胜印刷厂印刷
三河市延风装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 388 千字
1998 年 5 月第 3 版 2001 年 6 月北京第 4 次印刷
印 数:18001—21000

ISBN 7-5025-2011-2/G·573

定 价:20.00 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

前 言

本书是依据化学工业部全国化工中专教学指导委员会 1996 年 5 月制定的全日制化工普通中等专业学校“物理化学教学大纲”，对中等专业学校教学用书《物理化学》（第二版，庄宏鑫编）进行修订而成。修订时增编了介稳状态和新相的生成，删去了部分超出教学大纲的内容。但从最近国内外教科书的改革和扩展的内容来看，物理化学微观理论方面的内容有显著的增加。针对我国当前中专学生的年龄特征和学习能力，完全不涉及微观方面的知识和思维方法，似与现代科技发展的要求不甚相宜，故仍保留原书中超出大纲内容的气体分子运动论、波动力学与原子结构的章节，以期读者对微观理论的最基本知识有所体会，这对于将来从事科技工作接触到有关问题时，会有启迪作用。此外，根据某些学校对原书的意见和建议，编者认为保留卡诺循环、熵的简单导出，三组分体系的组成表示法和恒温截面图这些内容，供各校选择采用应是适宜的。

本书每章仍以“学习要求”开始，俾对该章要点有一个概括了解，在学习过程中引起注意。每章末编有思考题和较多的习题，启发学生对某些内容加深体会和理解，对提高学生分析问题和解决问题的能力 and 技巧有所助益。

全书采用我国法定的计量单位，并使用指定的符号。对于标准状态的规定，最近的趋势是倾向于压强为 100kPa ，而不用 101325Pa ，书中作了相应的表示。鉴于对某些计算缺少所需的标准数据，如按原来数据计算，其准确度在合理误差范围内，则仍沿用原来的数据表及参照有关资料和现行的物理化学教科书，选用规范的数据。

本书修订后，仍由原书审稿王和春同志作了审阅，并提出宝贵意见，谨表谢忱。

限于编者水平，书中错误和不当之处，亟盼各校在使用过程中，随时指出，以俾更正和改进。

庄宏鑫

1997年6月于北京

内 容 提 要

本书在第二版使用基础上,根据化工部 1996 年颁布的“物理化学教学大纲”修订而成。增编了“介稳状态和新相的生成”,删去了部分超纲内容。全书共十章,包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡、溶液、化学平衡、电化学、表面现象和分散体系、化学动力学和催化作用、波动力学与原子结构等内容。每章前有学习要求,章后有思考题和习题。全书采用最新国家标准和法定计量单位。

本书系中等专业学校工艺专业和工业分析专业教材,也可供技工学校、成人教育等其他层次师生参考。

目 录

绪论	1
第一章 气体	5
学习要求	5
第一节 气体基本定律	6
第二节 理想气体状态方程	9
第三节 分压定律和分体积定律	14
第四节 气体分子运动论	22
第五节 真实气体	27
第六节 气体液化	33
第七节 对应状态和压缩因子	37
思考题	44
习题	44
第二章 热力学第一定律	50
学习要求	50
第一节 基本概念	52
第二节 热力学第一定律	54
第三节 恒容热、恒压热及焓	59
第四节 热容和热量计算	60
第五节 可逆过程与最大功	68
第六节 热力学第一定律对理想气体的应用	73
第七节 热力学第一定律对相变过程的应用	82
第八节 化学反应热效应	85
第九节 热化学方程式	88
第十节 盖斯定律	90
第十一节 标准生成焓	95
第十二节 标准燃烧焓	100
第十三节 反应焓变与温度的关系	103

思考题	108
习题	108
第三章 热力学第二定律	116
学习要求	116
第一节 热力学第二定律	117
第二节 卡诺循环	120
第三节 熵	124
第四节 熵变计算	133
第五节 热力学第三定律	137
第六节 亥姆霍兹函数	141
第七节 吉布斯函数	142
思考题	147
习题	148
第四章 相平衡	150
学习要求	150
第一节 基本概念	151
第二节 相律	154
第三节 单组分体系的相图	156
第四节 单组分体系两相平衡时温度与压强的关系	159
第五节 简单双组分凝聚体系的相图	164
第六节 相图应用举例	170
第七节 形成稳定化合物的双组分凝聚体系的相图	175
* 第八节 三组分体系的组成表示法	177
* 第九节 三组分体系恒温截面图	179
思考题	182
习题	182
第五章 溶液	187
学习要求	187
第一节 溶液组成的表示方法及其换算	188
第二节 拉乌尔定律	190
第三节 稀溶液的依数性	193
第四节 亨利定律	197
第五节 理想溶液	200

第六节 真实溶液	206
第七节 精馏原理	209
第八节 不互溶液体混合物	212
第九节 分配定律和萃取	214
思考题	218
习题	219
第六章 化学平衡	222
学习要求	222
第一节 化学反应的平衡常数与等温方程式	223
第二节 平衡常数的表示式	227
第三节 平衡常数和平衡组成的计算	231
第四节 多相反应的化学平衡	239
第五节 标准生成吉布斯函数	242
第六节 平衡常数与温度的关系	246
第七节 各种因素对平衡组成的影响	252
思考题	257
习题	258
第七章 电化学	262
学习要求	262
第一节 法拉第定律	263
第二节 电导	265
第三节 电导率和摩尔电导率与浓度的关系	267
第四节 电导的测定及其应用	271
第五节 原电池	275
第六节 可逆电池	280
第七节 电动势的测定	282
第八节 能斯特方程式	285
第九节 电极电势	286
第十节 各类电极及电极电势的计算	291
第十一节 电池电动势及其有关计算	295
第十二节 浓差电池	301
第十三节 分解电压与极化作用	303
第十四节 超电压与超电势	305

第十五节 析出电势及其应用	307
思考题	311
习题	311
第八章 表面现象和分散体系	315
学习要求	315
第一节 物质表面的特性	315
第二节 介稳状态和新相的生成	320
第三节 吸附作用及其本性	323
第四节 分散体系的特性	330
第五节 溶胶的物理性质	332
第六节 溶胶的稳定性和聚沉	341
思考题	344
习题	345
第九章 化学动力学和催化作用	346
学习要求	346
第一节 化学反应速率	348
第二节 反应分子数与反应级数	351
第三节 一级反应	354
第四节 二级反应	359
第五节 温度对反应速率的影响	363
第六节 催化剂的基本特征	367
第七节 单相催化反应	368
第八节 多相催化反应	371
思考题	374
习题	374
* 第十章 波动力学与原子结构	377
学习要求	377
第一节 微粒的二象性	378
第二节 波函数及其物理意义	389
第三节 粒子在一维势阱中的运动	393
第四节 氢原子或类氢离子的薛定谔方程	400
第五节 四个量子数和原子的电子排布	404
第六节 原子轨道和电子云图象	413

思考题	425
习题	426
附录	427

绪 论

一、物理化学的研究对象、目的和内容

科学技术以空前未有的速度在发展，广泛地促使各种学科相互渗透，形成了很多新的学科。由于化学学科的发展和深化，离开了物理学就无从探索与阐释化学现象内在的变化原因和掌握它的变化规律。在自然科学的发展过程中，物理学和化学两门学科密切相关，在较早年代就已形成了物理化学。概括地说：物理化学就是应用物理学的理论和方法来研究化学的学科。

一切化学变化的实质都是物质结构的变化。物质是由分子所组成的，分子又是由原子所构成，而原子和分子的化学性质基本是由它们的电子所处的状态决定的，因此研究分子和原子中电子的能量及其运动，是探索化学变化的基本问题。物质的微观结构的研究是在物理学的基础上结合化学现象开展起来的，因此，物质结构是物理化学的一个重要组成部分；判断化学变化的方向和限度以及有关的平衡问题是应用物理学中的热力学原理，构成了物理化学中另一个重要的组成部分——化学热力学。将物理学中的电学原理应用来研究化学能与电能的转化问题，便是物理化学中的电化学。所以说，物理化学是物理和化学相互渗透形成的一门学科，将物理学的理论和方法应用来研究化学问题，就能阐释很多化学现象的实质和掌握化学变化的基本规律。

现代化学已进入到新的发展阶段。主要表现在化学已从经验、半经验向理论过渡，从定性向定量过渡，从宏观向微观探索过渡，从静态向动态研究过渡，从简单体系向复杂体系过渡。而且化学探索和化工生产上的研究越深刻，对理论与实践相结合的要求就更为迫切。现代化的化工生产技术没有科学理论的指导是不能实现的，而现代化化工生产的技术飞跃也促进了有关理论的深化和进展。物理化学早已是化工专业的一门基础理论课程，是学习有关专业课必须具备的基础理论

知识。物理化学在化工生产的发展中显示出它的重要作用，对化学工业生产具有极为重要的指导意义。

物理化学突出地体现了现代化学数学化的趋势，很多重要的原理和结论及其推论，都概括为数学表达式。至于推导过程以及计算工具的运用更要依靠数学，使它成为培养学生具有综合数学、物理和化学进行研究的能力及学会理论联系实际的一门重要课程。由于课程本身的性质也有利于树立和培养学生的唯物辩证法的观点和思想方法，因此，必须坚决反对片面的为理论而理论的学习方法，而要使理论与实际密切地结合起来，通过对物理化学的学习不仅要正确地认识客观世界，更重要的还在于能够通过对客观规律的认识来指导实践。

近代物理化学逐渐形成了一个新的体系，用微观的结构理论，贯穿到整个物理化学的各个部分，例如以气体分子运动理论的基础来阐释气体的基本性质和行为，以微观粒子的能态来探讨热力学函数以及化学动力学中的反应机理和速率问题。这样的体系可以概括为三个部分：

- (1) 物质结构
- (2) 平衡
- (3) 变化速率和机理

然而，这种体系不适合于中等专业学校的教学要求，故此，本书对物质结构这个部分放在最后学习，并仅介绍一些最简单和最基础的知识。只要求了解微观粒子的最基本的运动规律，建立波、粒二象性和能量量子化的微观思维方法，并对原子轨道、电子云等概念能初步从定量关系去了解。全课程仍以宏观的热力学作为主要内容，学习热力学第一定律、第二定律等，只讨论平衡过程热力学。在这个基础上对平衡问题包括相平衡、化学平衡和电化学等进行讨论。变化速率和机理这一部分，着重讨论化学反应速率以及与反应速率密切相关的催化作用，反应机理则只作简单介绍。

整个课程以宏观为主，以热力学为中心要求，突出热力学方法的理解和运用，除动力学外只研究与平衡相关的物理化学现象。课程内容作这样的处理对于化工类中等专业学校的教学是比较适宜的。

二、物理化学的研究方法

物理化学是一门自然科学，它的研究方法和一般的自然科学研究方法有着共同之处。大致可分为两种，一种是宏观的归纳法，通过科学实验和自然现象的观测，得出大量数据进行分析、综合，从而形成概念和理论，得到一般的规律。另一种是微观的演绎法，根据已知的客观事实和知识，加以演绎、推论和数学处理，提出某种假设，来阐释客观事物的结构和运动规律。

物理化学中各个部分又有其特殊的研究方法，大致可分为热力学方法、统计学方法和量子理论方法。热力学方法是宏观的方法，主要是根据化学变化和状态变化过程中所产生的热效应和功之间的普遍联系，在热力学定律的基础上，对化学反应的方向和平衡条件作一般判断，并得出宏观物理因素对反应平衡影响的普遍规律。在化学平衡、相平衡、溶液以及电化学等部分，都贯穿着热力学方法的应用，故此热力学研究方法是本书的基本内容。统计学方法是将几率的规律应用到所研究的大量质点组成的体系。根据中专物理化学的教学要求，仅在个别地方粗浅地引用这个方法，例如气体分子运动理论的论述及其基本方程的推导，熵的统计意义等。量子理论方法是把微观粒子运动的特点和基本规律应用于物质结构的研究。一切化学变化的实质都与微观的物质结构相关，研究结构与性能的关系是物理化学今后发展的重要趋向，物理化学将以物质结构的基本理论贯穿到整个学科的各个部分，现代物理化学教科书内容的变革和进展已突出地显示了这一发展趋向。然而，限于中专的知识水平，必须放低对量子理论的要求，仅介绍量子理论中最简单的一些知识和思考方法，虽然如此，对学生的思维方法，已跃迁到更高的一个层次。

三、学习物理化学的要求和方法

为了学好物理化学，对本课程所涉及的物理、化学和数学的基础知识和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理解所学内容。复习有关知识不仅有助于对物理化学课程内容的理解，而且培养了对所学各种知识间的相互联系和综合运用

的能力。

学习过程中要了解每一章的学习目的和要求，抓住每一章的重点和关键，主次明确，条理清楚，有利于理解和记忆。故此，书中在每章开头列出目的和要求，末了则附有思考题和习题。

要认真做好实验，学会深刻地观察现象，理解所学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。

在学习过程中要重视习题的练习，这对加深理解物理化学的原理和概念，培养独立思考和提高分析问题解决问题的能力很有帮助，在以后的生产实践和科学研究中将有所裨益。

物理化学是一门系统性较强的课程，各章内容互相衔接，前后密切联系，在学习过程中，必须及时复习，力求融会贯通，否则会导致对后面课程的内容不能很好理解，甚至难以继续学习下去。

在整个学习过程中，要结合物理化学的具体内容，有意识地注意思想方法和逻辑推理，要理论联系实际，努力树立辩证唯物主义的观点。

第一章 气 体

学习要求

1. 掌握气体基本定律和气体状态方程及其应用。
2. 明确气体常数 R 是怎样定出的, 在应用时要注意其数值和单位。
3. 理解气体混合物中分压强和分体积概念及它们与摩尔分数的关系。
4. 能应用道尔顿分压定律和阿马格分体积定律。
5. 能从微观的角度, 建立分子的运动模型, 从而更深刻地理解宏观现象(气体的温度和压强)的实质。
6. 能说明真实气体与理想气体产生差别的原因, 并解释范德华方程是怎样引出来的。
7. 理解气体液化现象及其内因和临界状态等概念。
8. 从对应状态定律了解压缩因子图的由来, 能应用压缩因子图作真实气体的计算。

通常接触到的物质是由大量分子聚集而成的。一般说来, 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间距离很大, 分子间相互作用力很小, 因此各个分子的运动受分子间作用力的影响极小。气体可以无限膨胀而充满容器的整个空间, 所以气体没有一定的形状, 也容易被压缩。

固态的基本特征是组成固体的物质微粒(分子、原子或离子)间距离很小, 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规则的振动。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间。与气体相比, 液体分子之间的自由空间非常之小, 分子间距离小, 分子间的相互作用力就要大得

多。但是液体中分子仍然可以在分子间移动，因而液体有流动性。在这点上，它与气体相似，故常将气体和液体统称为流体。液体中分子的分布虽不像在固体中那样有规则，但远比气体分子要紧密得多地聚集在一起，所以液体分子间距离要小得多，分子间存在着较强的相互作用力，使分子之间保持相对恒定的距离，因而液体很难压缩，并具有一定的体积，但没有一定的形状，液体的形状是随容器形状而定的。

物质以哪种聚集状态存在，是由物质本身性质和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转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简单，对气体性质的研究开始得也较早，实验和理论探索所得成果也较完整，而且气体性质与后续章节的联系也较密切，本章中将讨论气体的一般物理性质。

第一节 气体基本定律

自 17 世纪至 19 世纪初期，在实验研究中陆续地发现了在低压下一些气体性质所遵循的基本规律，称为气体基本定律。现在将这些定律分述如下：

一、波义尔 (R. Boyle) 定律

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 ——压强；

V ——一定质量的气体在一定温度时的体积；

k_1 ——常数，其大小决定于温度、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：

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \text{ 或 } \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (1-1b)$$

二、查理 (Charles) 和盖·吕萨克 (J. Gay-Lussac) 定律

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