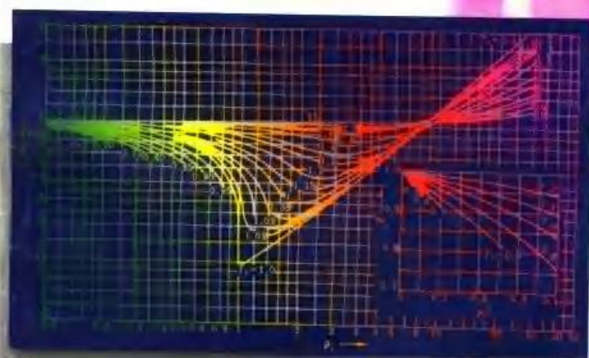


高等专科学校教材

物理化学

王正烈 编



化学工业出版社

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学/王正烈编. —北京: 化学工业出版社, 1997. 11
高等专科学校教材
ISBN 7-5025-1861-4

I. 物… II. 王… III. 物理化学-高等学校: 专业学校-
教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 21476 号

高等专科学校教材

物 理 化 学

王正烈 编

责任编辑: 骆文敏

责任校对: 洪雅姝

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)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山联营印刷厂印刷

北京市燕山联营印刷厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 13 $\frac{1}{8}$ 字数 358 千字
1997 年 11 月第 1 版 1997 年 11 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-1861-4/G · 487

定 价: 19.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

79 1195/15

序

本书是为高等工业专科学校编写的《物理化学》教材。

编写时以国家教育委员会组织制订的《高等工程专科学校物理化学课程教学基本要求》为依据。

本书注重基本概念，避免过多的理论上的解释，公式的证明尽量简捷而严谨，某些公式做了较深入的数学推导，但目的是为了了解一些概念，并不要求理解与掌握。

为了使学主运用公式进行计算，编写了适量的例题，个别偏难的例题只是为了说明问题，供学主了解而已。

书中有较多的注释，分别属于说明解释性的、补充性的、超出基本要求的、或不宜写入正文的。

为了贯彻基本要求，便于教学，做为教材本书基本上没有编入超过基本要求的内容，但有适当的深度。

本书全面贯彻 GB 3100~3102—93 “量和单位”这一国家标准。

承蒙天津大学理学院化学系物理化学教研室李竞庆教授审阅，编者在此表示由衷的感谢。

编者真诚欢迎使用本书的广大教师及同学提出宝贵意见。

天津大学

王正烈

1997-08-31

内 容 提 要

本书为高等工业专科学校物理化学课教材。是依据国家教育委员会组织制订的“高等工程专科学校物理化学课程教学基本要求”编写的。特别注意大专教学的特点，教材内容少而精，理论与实际应用结合。注重基本概念，避免过多的理论解释，公式证明简捷而严谨，并注意例题和习题的配置。

全书内容共分9章：1. 气体的 p - V - T 关系；2. 热力学第一定律；3. 热力学第二定律；4. 混合物和溶液；5. 化学平衡；6. 相图；7. 电化学；8. 界面现象和胶体；9. 化学动力学。每章末附有习题。书末有附录及习题答案。

目 录

绪言	1
第一章 气体的 p - V - T 关系	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	6
1. 混合物的组成	6
2. 道尔顿定律	7
3. 阿马格定律	10
4. 气体混合物的摩尔质量	10
§ 1.3 气体的液化及临界参数	12
1. 液体的饱和蒸气压	12
2. 临界参数	15
3. 真实气体的 p - V_m 图与气体的液化	15
§ 1.4 真实气体状态方程	19
1. 范德华方程	20
2. 维里方程	22
§ 1.5 压缩因子和普遍化压缩因子图	23
1. 真实气体的 pV_m - p 图及波义尔温度	23
2. 压缩因子	25
3. 对应状态原理	26
4. 普遍化压缩因子图	27
习题	29
第二章 热力学第一定律	32
§ 2.1 基本概念	32
1. 系统与环境	32
2. 状态与状态函数	33
3. 过程与途径	35
§ 2.2 热力学第一定律	37

1. 热力学能	37
2. 热	37
3. 功	39
4. 热力学第一定律	41
5. 焦耳实验和气体的热力学能	41
§ 2.3 恒容热、恒压热及焓	42
1. 恒容热	42
2. 恒压热	43
3. 焓	43
§ 2.4 变温过程热的计算	44
1. 热容	44
2. 气体恒容变温和恒压变温过程热的计算; 理想气体变温过程 热力学能差及焓差的计算	47
3. 液体和固体变温过程热的计算	50
§ 2.5 相变热的计算	52
1. 相变焓的种类及相互关系	52
2. 相变焓随温度的变化	54
§ 2.6 化学反应热的计算	57
1. 化学计量数和反应进度	57
2. 标准摩尔反应焓	59
3. 由标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓	60
4. 由标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓	62
5. 标准摩尔反应焓随温度的变化	64
6. 化学反应的恒压热与恒容热的关系	68
§ 2.7 体积功的计算	69
1. 恒外压过程和恒压过程	69
2. 气体可逆膨胀或可逆压缩过程	71
3. 气体恒温可逆过程体积功的计算	74
4. 理想气体绝热可逆过程方程式及绝热过程体积功的计算	76
§ 2.8 热力学第一定律的其它应用举例	79
1. 不同温度的理想气体的混合过程	79
2. 液体等温等压不可逆蒸发过程	80
3. 冰水混合过程	81

4. 绝热燃烧反应过程	83
§ 2.9 焦耳-汤姆逊效应	85
习题	87
第三章 热力学第二定律	92
§ 3.1 自发过程和热力学第二定律	92
1. 自发过程	92
2. 热力学第二定律	94
§ 3.2 卡诺循环, 熵	94
1. 卡诺循环	95
2. 熵	97
3. 熵判据——熵增原理	99
4. 熵的物理意义	102
§ 3.3 单纯 p 、 V 、 T 变化过程熵差的计算	102
1. 环境熵差的计算	103
2. 气体恒容变温、恒压变温过程熵差的计算	104
3. 理想气体恒温膨胀压缩过程熵差的计算	106
4. 理想气体 p 、 V 、 T 同时变化过程熵差的计算	108
5. 凝聚态物质变温过程熵差的计算	112
§ 3.4 相变过程熵差的计算	113
1. 可逆相变过程熵差的计算	113
2. 处于相平衡状态, 但过程不可逆时相变熵差的计算	114
3. 未处于相平衡状态之间的不可逆相变熵差的计算	116
§ 3.5 热力学第三定律和化学反应熵差的计算	120
1. 热力学第三定律	120
2. 规定熵和标准熵	122
3. 由标准摩尔熵求化学反应的标准摩尔反应熵	123
§ 3.6 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	124
1. 亥姆霍兹自由能和亥姆霍兹自由能判据	124
2. 吉布斯自由能和吉布斯自由能判据	126
3. 对判据及有关公式的一些说明	127
4. 恒温过程亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能的计算	128
5. 由物质的标准摩尔生成吉布斯自由能计算化学反应的标准摩尔 反应吉布斯自由能	132

§ 3.7 热力学基本方程和麦克斯韦关系式	133
1. 热力学基本方程	133
2. 吉布斯-亥姆霍兹方程	136
3. 麦克斯韦关系式	137
§ 3.8 克拉佩龙方程	139
1. 克拉佩龙方程	139
2. 克拉佩龙方程对于固-液、固-固平衡的应用	140
3. 克拉佩龙方程对于液-气、固-气平衡的应用——克劳修斯-克拉佩龙方程	142
4. 安托万方程	145
习题	145
第四章 混合物和溶液	150
§ 4.1 偏摩尔量	150
1. 为什么要讨论偏摩尔量	150
2. 偏摩尔量	152
§ 4.2 化学势	154
1. 多组分单相系统中物质的量发生变化时的热力学方程	154
2. 化学势判据	156
3. 理想气体及混合理想气体中一组分的化学势	157
§ 4.3 拉乌尔定律和亨利定律	158
1. 拉乌尔定律	158
2. 亨利定律	159
§ 4.4 理想液态混合物	162
1. 理想液态混合物	162
2. 理想液态混合物中任一组分的化学势	164
3. 理想液态混合物在混合时热力学函数的变化	165
§ 4.5 理想稀溶液	168
1. 溶剂的化学势	168
2. 溶质的化学势	169
3. 溶质化学势表达式应用举例——分配定律	171
§ 4.6 稀溶液的依数性	172
1. 溶剂的饱和蒸气压降低	173
2. 沸点升高（溶质不挥发）	173

3. 凝固点降低 (溶质溶剂不形成固态溶液)	176
4. 渗透压	177
§ 4.7 逸度和逸度系数	179
1. 真实气体的化学势	179
2. 真实气体的逸度和逸度系数	181
3. 普遍化的逸度系数图	181
4. 路易斯-兰德尔逸度规则	182
§ 4.8 活度和活度系数	184
1. 真实液态混合物中任一组分的活度和活度系数	184
2. 真实液态混合物中任一组分活度和活度系数的计算	185
3. 真实溶液中溶剂和溶质的活度和活度系数	186
习题	187
第五章 化学平衡	190
§ 5.1 化学反应亲合势	190
1. 化学反应的吉布斯自由能与反应进度的关系	190
2. 化学亲合势	191
§ 5.2 等温方程式与标准平衡常数	192
1. 理想气体化学反应等温方程式	192
2. 理想气体化学反应的标准平衡常数	195
3. 有纯固相参与的理想气体化学反应的标准平衡常数	195
4. 几种有关化学反应标准平衡常数之间的关系	196
5. 其它的平衡常数	196
§ 5.3 标准平衡常数和平衡组成的计算	197
1. 由标准热力学函数计算标准平衡常数	197
2. 由实验测得的平衡数据计算标准平衡常数	198
3. 由标准平衡常数求平衡组成	200
4. 同时平衡组成的计算	200
§ 5.4 温度对标准平衡常数的影响——等压方程式	203
1. 等压方程式	203
2. 标准摩尔反应焓为定值时的等压方程式的积分式	204
3. 标准摩尔反应焓为温度的函数时等压方程的积分式	206
§ 5.5 其它因素对理想气体反应平衡的影响	208
1. 压力对理想气体反应平衡转化率的影响	208

2. 恒温恒压下通入惰性组分对平衡转化率的影响	208
3. 反应物原料比对平衡转化率的影响	209
§ 5.6 高压下真实气体的化学平衡	210
习题	213
第六章 相图	216
§ 6.1 相律	217
1. 相律的推导	217
2. 相律的应用	219
§ 6.2 单组分系统相图	221
§ 6.3 二组分液态完全互溶系统的液-气平衡相图	224
1. 理想液态混合物的压力-组成图	225
2. 理想液态混合物的温度-组成图	227
3. 精馏原理	228
4. 二组分真实液态混合物的液-气平衡相图	229
§ 6.4 二组分液态部分互溶和完全不互溶系统液-气平衡相图	231
1. 液体的相互溶解度	231
2. 液态部分互溶系统的温度-组成图	232
3. 液态完全不互溶系统的温度-组成图	233
§ 6.5 绘制二组分凝聚系统相图的方法	234
1. 热分析法	235
2. 溶解度法	237
§ 6.6 二组分简单凝聚系统固-液平衡相图	239
1. 固态完全不互溶的二组分凝聚系统相图	239
2. 固态完全互溶的二组分凝聚系统相图	241
3. 固态部分互溶的二组分凝聚系统相图	242
§ 6.7 生成化合物的二组分凝聚系统固-液相图	244
1. 生成稳定化合物的二组分凝聚系统相图	244
2. 生成不稳定化合物的二组分凝聚系统相图	244
§ 6.8 杠杆规则及其应用	245
1. 杠杆规则	245
2. 杠杆规则在接近三相平衡温度时的应用	246
3. 杠杆规则在三相线上相变化时的应用	247
习题	248

第七章 电化学	256
§ 7.1 原电池和电解池	256
1. 阳极和阴极, 正极和负极	257
2. 法拉第定律	258
3. 离子的电迁移率和离子的迁移数	259
§ 7.2 摩尔电导率	260
1. 电导率	260
2. 电解质溶液的摩尔电导率	261
3. 离子独立运动定律和离子的摩尔电导率	264
§ 7.3 电解质离子的平均活度和平均活度系数	268
1. 电解质离子的平均质量摩尔浓度	268
2. 电解质离子的平均活度和平均活度系数	269
3. 电解质离子的平均活度系数与离子强度	270
§ 7.4 可逆电池	274
1. 原电池表示法	274
2. 盐桥	275
3. 可逆电池	276
4. 韦斯顿标准电池	277
§ 7.5 原电池热力学	278
1. 原电池电动势及其测量	278
2. 原电池热力学	279
§ 7.6 电池电动势的计算——能斯特方程	281
1. 电池反应的等压方程	281
2. 能斯特方程	283
3. 电极电势和标准电极电势	284
4. 电池电动势与电极电势的关系	286
5. 电极的种类	286
6. 电池电动势的计算	288
§ 7.7 电解	290
1. 分解电压	290
2. 极化曲线及超电势	292
3. 电解时的电极反应	293
习题	295

第八章 界面现象与胶体	299
§ 8.1 界面张力、润湿、弯曲液面的附加压力	299
1. 什么是界面张力	299
2. 界面热力学公式	301
3. 界面张力	302
4. 接触角、杨氏方程和润湿	304
5. 弯曲液面的附加压力	305
§ 8.2 亚稳状态和新相的生成	306
1. 微小液滴的饱和蒸气压——开尔文公式	306
2. 过饱和蒸气	307
3. 过饱和溶液	307
4. 过热液体	308
5. 过冷液体	308
§ 8.3 固体表面上的吸附作用	309
1. 物理吸附和化学吸附	309
2. 等温吸附的经验式	310
3. 单分子层吸附理论——兰格缪尔吸附等温式	311
§ 8.4 溶液表面的吸附	315
1. 溶液表面上的正吸附和负吸附	315
2. 吉布斯吸附等温式	317
3. 表面活性剂	317
§ 8.5 分散系统的分类及胶体溶液的性质	318
1. 分散系统的分类	318
2. 胶体溶液的光学性质	320
3. 胶体溶液的运动学性质	320
4. 胶体溶液的电学性质	321
§ 8.6 憎液溶胶的稳定与破坏	322
1. 扩散双电层理论	323
2. 憎液溶胶的胶团结构	324
3. 憎液溶胶的稳定性理论	325
4. 憎液溶胶的聚沉	326
§ 8.7 乳状液	328
1. 乳状液的分类与鉴别	328

2. 乳状液的形成与破坏	328
习题	329
第九章 化学动力学	334
§ 9.1 反应速率	334
1. 反应速率的定义	334
2. 化学计量反应与基元反应	336
3. 质量作用定律及反应分子数	337
4. 化学计量反应速率方程的经验式及反应级数	338
5. 反应速率的图解表示	338
§ 9.2 速率方程的积分式及反应级数的确定	339
1. 零级反应	339
2. 一级反应	340
3. 二级反应	342
4. n 级反应	344
5. 反应级数的确定	345
§ 9.3 温度对反应速率常数的影响及化学反应的活化能	348
1. 阿累尼乌斯方程	348
2. 基元反应的活化能与反应热	350
3. 化学反应的表观活化能与基元反应活化能之间的关系	351
§ 9.4 典型的复杂反应及复杂反应的近似处理法	352
1. 对行反应	352
2. 平行反应	354
3. 连串反应	356
4. 复杂反应的近似处理法	357
§ 9.5 链反应	360
1. 单链反应	360
2. 支链反应与爆炸界限	361
§ 9.6 反应速率理论	363
1. 气体反应的碰撞理论	363
2. 过渡状态理论	366
§ 9.7 催化作用	369
1. 催化剂的基本特征	369
2. 催化反应的一般机理	370

§ 9.8 多相催化反应	372
1. 多相催化反应的步骤	372
2. 只有一种反应物的表面反应控制的动力学方程	373
3. 有两种反应物的表面反应控制反应的动力学方程	374
习题	376
附录	380
附录一 国际单位制	380
附录二 希腊字母表	383
附录三 基本常数	383
附录四 换算因数	384
附录五 元素的相对原子质量表 (1993)	384
附录六 某些物质的临界参数	386
附录七 某些气体的范德华常数	387
附录八 某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	388
附录九 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能、 标准摩尔熵及摩尔定压热容 (25℃)	389
附录十 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 (25℃)	393
附录十一 某些电极的标准电极电势 (25℃)	394
习题答案	396

绪 言

物理化学是化工类各专业的一门理论性很强的基础课程。它研究的是化学反应的普遍规律。通过对物理化学学习可以对化学反应的规律有更本质的了解,并为后继课程化工原理、化工热力学打下基础。

物理化学领域中的物质结构部分(原子结构、分子结构、晶体结构等)及统计热力学部分,在课程教学基本要求中并未列入。因此,目前也未编入大专物理化学教材中。所以,目前物理化学教材中只包括热力学、电化学、动力学和表面胶体等几部分。

热力学研究的是一定条件下过程进行的方向和所能达到的限度。为此引入几个状态函数得出了方向性判据,并将判据应用于相变化、化学变化。电化学的研究也存在着方向、限度问题,但和电功相联系,即如何由化学反应获得电功及如何通电使化学反应进行。化学动力学则研究反应的速率及影响反应速率的因素。表面和胶体部分则是和分散度大小有关的分支,讨论因固体颗粒过小(或液滴太小)而产生的一系列现象。

物理化学中所讨论的现象、性质、定理、定律,在科学研究及工农业生产中有着广泛的应用。

物理化学概念多、公式多、应用条件各异、某些计算较繁,初学者往往遇到一定的困难。因此,在学习时首先要弄清基本概念,掌握公式的运用条件,并独立地完成习题。多年教学经验表明,若只背诵概念、死记公式而不做练习题,最终是不能掌握物理化学这门课程的。

根据课程教学基本要求,对内容分为掌握、理解和了解三个层次。本书基本上是按这一原则编写的,但个别段落有超过要求之处,一般均作了说明,学习时应当留意。对要求掌握的部分,应对定义、推导、结论非常明确,并能熟练灵活地应用。这是本门课中最重要的内容。对要求理解的部分,应明白其来龙去脉,并会简单地应用。至于了解的

部分，只要求知其梗概即可，不必过多地钻研。

为配合学习，书中有关部分编写了适量的例题。作为例题，多数具有一定难度，目的是告诉读者如何灵活运用所学的公式。各章后面的习题配合学习时选用。多数较容易；有的虽然有一定难度，但也应当会做；少数题较难，供学有余力的读者参考。例题和某些习题起到对教学内容的补充、提高的作用，可以在教师指导下完成。

例题、习题所给的数字除实际数据外，一般不具有有效数字的含义。计算时一般可不必考虑有效数字，如 2mol 某物质，就按 2.000mol 计算，答案也是如此。并且同一题目计算方法不同，中间数值取舍不同，答数会有小的出入，这是计算误差造成的。

本教材包括了物理化学的最基本的内容，对化工类专业大学生来说，如将本书的重要内容基本掌握，物理化学已经达到了起码的要求；若对本教材熟练地掌握，物理化学知识已经达到优秀的水平。至于学有余力的同学还想较深入地了解某些内容，可参阅有关的物理化学教材，这方面的书很多，不一一列举。

第一章 气体的 p - V - T 关系

物质的性质取决于其状态，状态改变，其性质也发生变化。纯物质的状态通常是指它所处的压力（亦称压强） p 、体积 V 和温度 T （或 t ）^①。对于混合物，性质还取决于其组成。

要指出一定量纯物质的状态，只需用 p 、 V 、 T 三个量中的任意两个即可，第三个量则是这两个量的函数，即物质的 p 、 V 、 T 之间存在着一个方程——状态方程。

由于液态、固态等凝聚态物质的体膨胀系数^②和等温压缩率^③均很小，在温度、压力改变不大时，体积的变化甚小，而气体的体膨胀系数和等温压缩率均很大，在温度、压力改变时，体积的变化非常明显。因此，在物理化学中一般只讨论气体的状态方程，主要是理想气体状态方程，其次是范德华方程。

§ 1.1 理想气体状态方程

在研究低压（ $p < 1\text{MPa}$ ）下物质的量为 n 的气体的 p - V - T 关系时，得出了对各种气体均适用的如下三个经验定律：

（1）波义尔（Boyle）定律：在温度不变下，一定量任何气体，其体积与其压力成反比。即

$$pV = \text{常数} \quad (n, T \text{ 一定})$$

（2）盖·吕萨克（Gay-Lussac）定律：在压力不变下，一定量任何气体，其体积与热力学温度成正比。即

① 温度分为热力学温度 T ，其单位为 K（开尔文），及摄氏温度 t ，其单位为 $^{\circ}\text{C}$ （摄氏度），两者的关系为： $T/\text{K} = 273.15 + t/^{\circ}\text{C}$ 。

② 体膨胀系数 $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 。

③ 等温压缩率 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 。