

中等专业学校
教 学 用 书

ZHONGDENG
ZHUANYE
XUEXIAO
JIAOXUE
YONGSHU

物 理 化 学

(修订版)

冶金工业出版社

中等专业学校教学用书

物理化学

(修订版)

长沙有色金属专科学校 罗义贤 编

冶金工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学/罗义贤编. —2版(修订本). —北京: 冶金
工业出版社, 1990. 11(1996重印)
中等专业学校教学用书
ISBN 7-5024-0759-6

I. 物… I. 罗… 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(96)第06880号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷39号, 邮编100009)

怀柔东茶坞印刷厂印刷; 冶金工业出版社出版; 各地新华书店发行

1979年9月第1版, 1990年11月第2版, 1996年5月第7次印刷

850mm×1168mm 1/32; 10.875印张, 285千字, 337页; 20171~22170册

13.00元

修 订 版 前 言

这次修改的任务有二：1.将书中的量和单位全部改为我国现行的国家标准单位制；2.更新某些内容以适合更多专业的需要。

量和单位是按国家标准“GB3102.8—86 物理化学和分子物理学的量和单位”（国家标准局1986—05—19发布，1987—03—01实施）进行修改的。

为了适合有色金属冶炼、选矿和分析化学等专业的需要，增写了胶体化学的内容，共有六节，并与表面现象合并成一章。但为了避免本书篇幅的增加，相应地删去了某些次要的或者可以不讲的内容，如三元相图的类型、相对焓和热死论的批判等等。

本书经修改后可供中等专业学校的炼钢、炼铁、轻冶、重冶、稀冶、选矿及分析化学等专业作为教材使用，也可以用作铸造和金相等专业的参考书。由于全书的内容都没有超出中专范围，故技工学校的相应专业也可以作为教材或主要参考书。

修改初稿完成后，请陈秉笙、廖雨郊、戚玉芳三位老师进行了审稿，并提出了很多宝贵意见，特在此一并致谢。

编者

一九八九年四月

前 言

《物理化学》一书是根据冶金工业部制订的冶金中等专业学校冶金类专业教学计划编写的。本书可供炼钢、炼铁、轻冶、重冶、稀冶等专业作为教材使用，也可作为其他专业的参考书。

关于中等专业学校冶金类专业的《物理化学》课应该包括哪些内容，意见并不统一。一种意见认为在深度和广度两个方面都要注意分寸；另一种意见认为在广度上可适当宽一些，而在深度上不妨浅一点。编者认为，只要是符合教学计划要求的，专业所需要的内容均应编入。因此，这次编写不仅在内容上比以往有所加强，而且注意了对概念和原理的阐述和推导，作到由浅入深。

思考题和习题都有助于对内容的理解，学生应该毫无遗漏地掌握。

本书初稿完成后，有关学校进行了讨论和审定，并提出了许多宝贵意见，在此表示诚恳的感谢。

编者

一九七八年十二月

目 录

绪论	I
第一节 物理化学研究的对象和基本内容	1
第二节 物理化学在国民经济中的作用	2
第一章 理想气体定律	3
第一节 气体实验定律	3
第二节 理想气体状态方程	5
第三节 混合气体的分压定律	7
第二章 热力学第一定律	13
第一节 热力学研究的对象	13
第二节 几个基本概念	14
第三节 可逆过程和最大功	20
第四节 热力学第一定律	22
第五节 焓	25
第六节 热容	28
第七节 化学反应热效应	32
第八节 盖斯定律	34
第九节 生成热和燃烧热	37
第十节 热效应与温度的关系	40
第三章 热力学第二定律	46
第一节 过程的方向和限度	46
第二节 热力学第二定律和熵	47
第三节 熵的计算公式	52
第四节 吉布斯自由能及其计算	57
第四章 溶液	66
第一节 溶液浓度的表示法	66
第二节 拉乌尔定律	68
第三节 稀溶液的沸点	70

第四节	稀溶液的凝固点	74
第五节	亨利定律	77
第六节	分配定律	78
第七节	活度	80
第五章	化学平衡	91
第一节	单相反应的平衡常数	91
第二节	多相反应的平衡常数和分解压	94
第三节	化学反应等温方程式	96
第四节	平衡常数与温度的关系	100
第五节	平衡常数的计算方法	105
第六章	相平衡	112
第一节	相律	112
第二节	单元系	116
第三节	二元系	124
第四节	三元系	155
第七章	电化学	169
第一节	电化学研究的对象和内容	169
第二节	电解质溶液的导电机构和法拉第定律	170
第三节	强电解质溶液理论	174
第四节	电解质溶液的电导	177
第五节	离子的迁移	182
第六节	原电池的电动势	188
第七节	电极电位及能斯特方程	193
第八节	电极的基本类型和标准电极	201
第九节	浓差电池	203
第十节	扩散电位	205
第十一节	电解与极化	206
第十二节	电化腐蚀	215
第八章	表面现象和胶体溶液	222
第一节	表面能与表面张力	222
第二节	润湿现象	226
第三节	介安状态	228

第四节	吸附	236
第五节	分散系统的分类	243
第六节	胶体溶液的制备	245
第七节	胶体溶液的主要性质	247
第八节	胶团的结构与溶胶聚沉	256
第九节	乳状液	261
第十节	高分子溶液	263
第九章	化学动力学	268
第一节	反应速率	268
第二节	浓度对反应速率的影响	269
第三节	温度对反应速率的影响	277
第四节	链反应和爆炸反应	281
第五节	多相反应	285
第六节	催化作用	289
附录		293
附表 I	国际相对原子质量表	293
附表 I	一些常用的物理化学常数	293
附表 II	热力学数据	294
附表 IV	某些物质在 298K ~ T 范围内的平均热容	326
附表 V	某些反应的标准吉布斯自由能变化(线性方程) ...	335

绪 论

第一节 物理化学研究的对象和基本内容

自然科学包括很多学科，例如力学、物理学、化学、生物学、地质学等等。每一学科都有其研究的对象和任务。由于各种事物和现象本来是有普遍联系的，所以各门学科虽然分工，但它们之间是相互联系，相互渗透的。并且这种联系和渗透是随着人们在科学试验和生产实践中认识的深入而不断增加。

化学研究的对象是化学变化。但是，化学变化不是孤立的，它和物理因素有着密切的联系。温度的升高、压力的改变、光的照射、电场的作用等等物理变化都可能引起化学变化，或者影响着化学变化的进行。反过来，化学变化也常伴有或导致物理变化。物理化学便是应用物理学的原理和方法，研究有关化学现象和化学过程的一门科学。它的基本内容包括以下几个方面：

(1) 物态转变和化学反应中的平衡问题。这一部分称为化学热力学。

(2) 化学反应速度和机构问题。这一部分称为化学动力学。

(3) 物质存在的各种形式、内部结构、组成与性质间的联系等问题。这一部分称为物质结构。

这些基本问题是相互联系着的。为了研究的方便，又将其分成许多章节。结合各专业的要求，对各章节的内容又有所取舍。本书分为九章：理想气体定律、热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、化学平衡、相平衡、电化学、表面现象和胶体溶液、化学动力学等。

第二节 物理化学在国民经济中的作用

物理化学从不同的物理化学现象和过程中抽出其共同的规律，总结成理论，反过来就可以用这些理论指导涉及物理化学过程的各种生产实践。物理化学的应用范围是非常广泛的，例如化学工业、冶金工业、石油工业、医药工业、农业、食品工业、建筑业、硅酸盐工业等等都离不开物理化学。

对于一个具体的生产过程，必须考虑有关过程最必需的和最适宜的条件，计算可能的最大产量，确定在一定条件下反应进行所需的时间等，这些问题正是物理化学研究的范围，有关的规律须由物理化学提供，许多重要数据须用物理化学方法取得。

冶金过程都是和物理化学过程有关的。从选矿到金属的冶炼，从精炼到铸锭和加工，都涉及到物理化学问题。例如焙烧、烧结、熔炼和精炼等过程中包含有氧化、还原、蒸发和溶解等等物理化学的反应，浇铸和加工过程中伴随着物质结构方面的物理化学变化，湿法冶金和电解等本身就是物理化学过程。要解决与这些过程有关的物理化学变化的方向、限度和速度等问题，从而选择最好的生产或试验条件，确定最佳工艺流程，控制反应，提高劳动生产率，都要用到物理化学。

现代科学技术和物理化学也有密切的关系。例如，航天和原子工程固然离不开力学和电子学，但是，在寻找和制造火箭所需的高能燃料、耐高温合金以及其他具有特定性能的材料这些工作中，就要涉及物理化学。

由此可见，物理化学的应用范围是十分广泛的。

第一章 理想气体定律

第一节 气体实验定律

气体之所以不同于液体或固体，是因为它的分子间的距离和分子间的作用力的大小与液体或固体不同。气体的分子间距离很大，分子间的作用力很小，每个分子可以自由而独立地运动。因此，气体可以充满任何形状的容器，容易被压缩，温度和压力对其体积的变化影响很大。

在化工过程和冶金过程中，为了研究和制定最适宜的反应条件，经常要对气体的体积、物质的量、压力和温度进行计算，因此要设法找出有关这四个物理量之间的定量关系。这些关系已被总结成一些实验定律，现分述如下：

一、波义耳定律

当温度不变时，一定量气体的体积 V 与它的压力 P 成反比。写成等式就是：

$$V = \frac{K_1}{P}$$

或

$$PV = K_1 \quad (1-1)$$

式中 K_1 为比例常数，它的数值取决于温度及气体的种类和数量。

从式(1-1)可以看出，对于同一种气体，当它的量和温度不变时，气体从一个状态(P_1V_1)变到另一个状态(P_2V_2)时，应该有下列关系存在：

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad (1-2)$$

例如，当 $P_2 = 2P_1$ 时，从上式可以看出 $V_2 = \frac{1}{2}V_1$ ，即一定量的

气体，当温度不变时，若压力成倍增加，体积就会成倍减小。

二、给吕萨克定律

当压力不变时，一定量气体的体积 V 与它的热力学温度 T 成正比。写成等式则为：

$$V = K_2 T \quad (1-3)$$

式中 K_2 为比例常数，它与气体的压力、气体的物质的量和种类有关，而与气体的体积和温度无关。式中 T 为热力学温度。在国际单位制中其单位为开尔文，简称开，用K表示。

显然，式(1-3)也可以表达成另外一种形式，即：

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1-4)$$

即当气体的物质的量与压力不变时，若热力学温度成倍升高，气体的体积也就成倍增加。

三、查理定律

当气体的体积不变时，一定量气体的压力 P 与其热力学温度 T 成正比，即：

$$P = K_3 T \quad (1-5)$$

式中 K_3 为比例常数，它只与气体的物质的量、气体的体积和种类有关，而与气体的压力和温度无关。它也可以表示成下列形式：

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1-6)$$

四、亚佛加德罗定律

在同温度同压力的条件下，相等体积的任何气体都含有相同数目的分子。也可以表述为：

当温度、压力一定时，气体的体积 V 与它的物质的量 n 成正比。若写成等式则为：

$$V = K_4 n \quad (1-7)$$

或

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1-8)$$

若用 V_m 代表摩尔体积，容易看出，式(1-7)中的常数 K_4 就是摩尔体积 V_m ，于是有：

$$V = nV_m \quad (1-9)$$

表1-1中列举了某些气体在273.15K和101325Pa条件下的摩尔体积的数据。

表 1-1 某些气体在273.15K和101325Pa下的摩尔体积

气 体	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃
$V_m/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	0.022425	0.022405	0.022394	0.022264	0.022084

从表中数据可以看出，在273.15K 和 101325Pa 的标准状态下，难液化的气体如 H₂、N₂、O₂ 等的摩尔体积都接近于 0.022414 m³·mol⁻¹，只有易液化的气体如CO₂和NH₃等的摩尔体积相差比较大些。

上述几个定律都是从实验中总结出来的，只是一些近似的规律。对于低压和高温下的气体是适用的。如果在压力很大而温度又较低条件下，则实际的数值和根据上述定律所求得的数值之间会有一定的偏差。因此，这些定律都有相当的局限性和一定的适用范围。

第二节 理想气体状态方程

上面已经谈到，气体的分子间距离很大，分子间的作用力很小，而且气体分子本身所占的体积远远小于气体的体积（即容器的体积）。在低压和较高温度的条件下，气体分子间的作用力和气体分子本身所占的体积可以忽略不计，因而上述的几个实验定律都能近似地适合。当压力很大或者温度很低时，气体易于液化，这时气体分子间的相互作用力就比较显著，气体分子本身所占的体积也不能忽略不计，上述的几条实验定律就不再适用了。人们根据这些材料，通过科学的抽象和概括，提出了理想气体的概

念，即完全符合上述几条实验定律的气体称为理想气体。显然，一切真实气体只有在温度高、压力很低时才接近理想气体，压力越低就越接近，压力趋近于零时，二者就无限地接近起来。因此，理想气体的概念是一个抽象的概念，实际上并不存在。但是这个概念反映了实际气体在一定条件下的最一般的性质。

上述几条适用于理想气体的实验定律可以合并成一个方程式，叫做理想气体状态方程式。归纳上述几条定律，可以得出，气体的体积 V 与它的物质的量 n 成正比，与热力学温度 T 成正比，与其压力 P 成反比，因此， V 应与 $\frac{nT}{P}$ 成正比，设其比例常数为 R ，则有：

$$V = R \left(\frac{nT}{P} \right)$$

即 $PV = nRT$ (1-10)

这就是理想气体状态方程式。这个方程式把理想气体的物质的量、体积、压力和温度直接联系起来。显然，常数 R 的大小与 n 、 P 、 V 、 T 的数值以及气体的种类无关，所以称为通用气体常数。

通用气体常数 R 的数值可以按下述方法计算：已知 1mol 理想气体在温度为 273.15K 和压力为 101325Pa 的条件下，其体积是 0.02241383m^3 ，故有：

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{101325\text{Pa} \times 0.02241383\text{m}^3}{1\text{mol} \times 273.15\text{K}}$$

$$= 8.31441\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如 PV 以焦耳为单位，则：

$$R = 8.31441\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

既然理想气体状态方程式是把气体的体积、压力、温度和物质的量四个量直接联系起来的方程式，只要知道了其中的任意三个量，就可以用此方程式来计算第四个量。举例说明如下。

例 1：一台制氧机每小时能生产标准状态下的氧气 6000m^3 ，

求每小时生产氧气的质量。

解：此题已知 P 、 V 和 T ，故可求出 n 。设计算时只选用三位有效数字，则：

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{101 \times 10^3 \text{ Pa} \times 6000 \text{ m}^3}{8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273 \text{ K}} = 2.67 \times 10^5 \text{ mol}$$

即 $2.67 \times 10^5 \text{ mol} \times 32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 8540 \text{ kg}$

即每小时生产氧气 8540 kg。

例 2：1 kW 的碘钨灯的灯管的体积为 8.5 ml，里面充有氙气，并封有 $1 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 的碘，设灯点燃时灯管内的平均温度为 673 K，问当点燃时碘蒸气的压力有多大？

解：此题已知 n 、 T 和 V ，故可求出 P 。

于是
$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{10^{-6} \times 8.31 \times 673}{8.5 \times 10^{-6}} \text{ Pa} = 658 \text{ Pa}$$

第三节 混合气体的分压定律

在前一节中，研究了单一的气体的行为，并且提出了理想气体的概念，也总结出了理想气体状态方程式。这里再对理想气体的概念及其状态方程式是否适用于气体混合物的问题进行研究。因为在日常生活中和在各种生产过程中所遇到的气体，往往是几种气体的混合物。例如，空气中含有氮、氧、水蒸气和各种惰性气体，烟道废气中含有 CO_2 、 CO 、 O_2 、 N_2 和水蒸气等。

先作这样一个实验。设有一个玻璃球，其体积为 50 ml。其上装有压力表，可以读出其中气体的压力。先将玻璃球抽成真空，然后设法将 0.56 mg mol 的 N_2 加入玻璃球中，读得球内气体的压力为 30 kPa。于是将球中的 N_2 抽尽，然后加进 0.75 mg mol 的 O_2 ，这时读得压力为 40 kPa。如果将 0.56 mg mol 的 N_2 和 0.75 mg mol 的 O_2 同时加进玻璃球中，则最后读得的压力恰好为 70 kPa。此结果表明，在恒定的温度下，当压力不很高时，混合气体的总压力正好等于两种气体原先分别处于球中时的压力的总和，即：

$$P_{\text{总}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} = 30 \text{ kPa} + 40 \text{ kPa} = 70 \text{ kPa}$$

显然，此总压力是两种气体对器壁施加的压力的总结果。通过大量的实验测量，总结出如下规律：混合气体的总压力等于各组成气体的分压力的总和。写成数学式则为：

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots \quad (1-11)$$

这就是混合气体的分压定律，又称为道尔顿分压定律。

这里要特别注意分压力的含意。所谓分压力是指混合气体中的每一种气体单独占有混合气体的体积时所施加于器壁的压力（温度不变）。

例 1：今有293K、30kPa的氧气1L和293K、15kPa的氮气4L，将这两种气体同时装入3L的容器中，温度仍为293K，试求此混合气体的总压力。

解：这个问题要先求出各个气体的分压力。因为温度不变，故可应用波义耳定律。即：

$$30\text{kPa} \times 1\text{L} = p_{\text{O}_2} \times 3\text{L} \quad \text{故 } p_{\text{O}_2} = 10\text{kPa}$$

$$15\text{kPa} \times 4\text{L} = p_{\text{N}_2} \times 3\text{L} \quad \text{故 } p_{\text{N}_2} = 20\text{kPa}$$

于是总压力 $P = p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} = 10\text{kPa} + 20\text{kPa} = 30\text{kPa}$ 。

在常温常压下，混合气体可以看成是理想气体的混合物，即混合气体中各组分之间没有相互作用。此时，混合气体中每一种气体都分别遵守理想气体状态方程式，即这些气体的分压力分别为：

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

$$p_2 = \frac{n_2 RT}{V}$$

.....

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1-12)$$

于是总压力等于各分压力之和，即：

$$P = p_1 + p_2 + \cdots + p_i$$

$$= \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \cdots + \frac{n_i RT}{V}$$

$$= (n_1 + n_2 + \cdots + n_i) \frac{RT}{V}$$

或

$$P = \frac{RT \Sigma n}{V} \quad (1-13)$$

由此可见，在常温常压下，理想气体状态方程式既适用于个别气体，也适用于气体混合物，只是用于混合气体时，式中的 n 应该改成 Σn 。

将式 (1-13) 去除式 (1-12)，可得：

$$p_1 = \frac{n_1}{\Sigma n} P$$

$$p_2 = \frac{n_2}{\Sigma n} P$$

$$\dots\dots\dots$$

$$p_i = \frac{n_i}{\Sigma n} P \quad (1-14)$$

上式中 $\frac{n_i}{\Sigma n}$ 表示各组成气体的物质的量与混合气体的总的物质的量之比，称为物质的量分数，又称为摩尔分数，并用 X_i 来表示之。于是式 (1-14) 可写成：

$$p_1 = x_1 P$$

$$p_2 = x_2 P$$

$$\dots\dots\dots$$

$$p_i = x_i P \quad (1-15)$$

即在混合气体中，各组分的分压力等于该组分的摩尔分数与总压力的乘积。

显然 $x_1 + x_2 + \cdots + x_i = 1 \quad (1-16)$

例 2：已知空气中的 N_2 、 O_2 和 Ar 的体积分数分别为 78%、