

中央人民政府高等教育部推薦
高等學校教材試用本

物理化學

上 卷 第二分冊

B. A. КИРЕЕВ 著 張志炳等譯



商務印書館

33.1682

电子学研究所图

中央人民政府高等教育部推薦
高等學校教材試用本

50

571

5. 2. 1955



物 理 化 學

上 卷 第二分冊

B. A. 基列耶夫著 張志炳等譯



电子学研究所

商 務 印 書 館

本書係根據 1951 年蘇聯國營化學出版社 (Государственное
научнотехническое издательство химической литературы, 出
版的基列耶夫(В. А. Киреев)著“物理化學”(Курс Физической
химии)一書譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校非化學
系用教科書。

全書計十九章,分上下兩卷出版。

參加本書翻譯和校對工作的為大連工學院王繼彰、周介湘、殷
恭寬、張志炳、崔有信、潘家來、薛祥鍾七位同志。在翻譯中,承蘇聯
專家 В. В. 米哈依洛夫 (В. В. Михайлов) 同志給予幫助和指導,
在這裏謹向他表示謝意。

物 理 化 學

上 卷 第 二 分 冊

張 志 炳 等 譯

★版權所有★

商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一號

中 國 國 書 發 行 公 司 發 行

商 務 印 書 館 北 京 廠 印 刷

(52129A2)

1953 年 4 月初版 印數 1—8,500

定價 ¥ 11,500

上卷第二分冊目錄

第六章 熱力學第一定律	207
§ S1 化學熱力學的研究對象	207
§ S2 基本概念和基本量	209
§ S3 理想氣體的膨脹功	216
§ S4 熱力學第一定律	219
§ S5 蓋斯定律	224
§ S6 化學反應熱效應的計算	227
§ S7 溫度對化學反應的熱效應的關係	235
§ S8 內能和熱函	237
第七章 熱力學第二定律	242
§ S9 熱力學第二定律的基本概念和意義	242
§ 90 關於過程自動進行的可能性和方向	243
§ 91 熱力學第二定律	248
§ 92 熱力學的基本循環(卡諾循環)	249
§ 93 循環的最大有效工作係數	253
§ 94 熵	256
§ 95 不可逆過程	258
§ 96 特性函數	261
§ 97 關於平衡	264
§ 98 新的概念和它們的相互關係	269
§ 99 化學過程	272
§ 100 第二定律對於研究氣體的應用	275
§ 101 熱力學溫標	280

§ 102 熱力學第二定律的統計性	281
§ 103 外界條件的變化對於系統的平衡的影響	285

第八章 相平衡 289

§ 104 在多相系統中平衡的一般條件	289
§ 105 化學位	291
§ 106 相律	293
§ 107 單元系統	297
§ 108 相變時的平衡關係	301
§ 109* 飽和蒸氣壓的比較計算法	306
§ 110 壓力對於熔點及晶形變化溫度的關係	312

第九章 溶液 313

§ 111 緒論、溶液組成的表示法	313
§ 112 氣體混合物	317
§ 113 液態溶液	321
§ 114 稀溶液、溶媒飽和蒸氣壓的下降	323
§ 115 稀溶液的冰點	325
§ 116 稀溶液的沸點	327
§ 117 稀溶液的滲透壓力	329
§ 118* 滲透壓力的熱力學	331
§ 119 溶質分子量的測定	332
§ 120 濃溶液	332
§ 121 最簡單系統中的飽和蒸氣壓	334
§ 122 各種系統中的飽和蒸氣壓	338
§ 123 溶液的生成熱、溶解熱和蒸發熱	343
§ 124 溶液蒸氣的組成	345
§ 125 溶液的沸點	348
§ 126* 二元系統的蒸溜	349

§ 127* 恆沸混合物	352
§ 128* 槓桿規則	355
§ 129* 精餾	357
§ 130* 各成分間彼此部分溶解的系統中的飽和蒸氣壓	359
§ 131 互不相溶的液體系統中的飽和蒸氣壓、蒸氣蒸餾	360
§ 132 氣體溶於液體中的溶液	362
第十章 凝聚系統內的相平衡	366
§ 133 液體的相互溶解度	366
§ 134 在兩層液態系統中的第三種成分、分配定律	370
§ 135 從溶液中的提取過程	374
§ 136 固態物質在液體中的溶解度	376
§ 137 從溶液中結晶、含有簡單低熔混合物的系統的狀態圖	379
§ 138 各成分間生成化合物的系統	384
§ 139 各成分間生成混合晶(即固態溶液)的系統	386
§ 140* 各成分在液態時具有有限溶解度的系統	390
§ 141* 各成分發生晶形變化的系統	392
§ 142* 複維系統 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$	392
§ 143* 三元系統	395
§ 144* 複維的三元系統、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系統	397
§ 145 熱分析	399
第十一章 化學平衡	403
§ 146 質量作用定律、平衡常數	403
§ 147 化學反應的等溫方程式	408
§ 148 化學視力	409
§ 149 化學反應的等壓與等容方程式	411
§ 150 多相反應中的化學平衡	414
§ 151 熱定理	418

§ 152	絕對熵	420
§ 153	熵值的幾種規律	425
§ 154	在不同溫度時的等溫位	427

第十二章* 化學平衡的計算 429

§ 155	緒論	429
§ 156	標準條件下等溫位的變化	430
§ 157	化合物的生成等壓位	430
§ 158	位變化的間接計算	432
§ 159	等壓位變化的實驗測定法	433
§ 160	用反應的熱效應和熵來計算平衡	435
§ 161	同類型反應	436
§ 162	溫度對於平衡常數的關係	438
§ 163	用標準熵和反應成分的生成熱來計算化學平衡	440
§ 164	同類型反應的平衡的計算	443

第六章 熱力學第一定律

§ 81 化學熱力學的研究對象 熱力學整個說來是一種科學，它研究能量由一種形態轉變到另一種形態時所遵循的法則，研究伴隨種種物理過程和化學過程而發生的能量效應，也研究在所觀察的條件下過程自動進行（即不需自外界向它們作功）的可能性、方向和範圍。熱力學建立在兩個基本定律上，它們稱為熱力學第一定律和第二定律。

這裏不研究熱力學發展的歷史，祇是指出，熱力學在上世紀中葉才發展成為一門獨立的學科。然而，早在它發展成為獨立學科之前，在現代熱力學中一些起重要作用的定律，如羅蒙諾索夫定律、蓋斯定律、卡諾原理等已被確定了。

熱力學在其發展的早期，祇研究熱和機械功之間的關係，即研究過程在某種條件下進行時，參與過程的物體所接受或放出的熱量，和由於這些過程而能從系統中獲得的功量之間的關係。這些問題是隨着蒸汽機的發明及其應用上的發達而引起的。其他形式的能量最初幾乎不在熱力學研究的範圍以內，但隨着電能、輻射能、化學能和其他形式的能量的發現和研究，它們也漸漸歸入了熱力學研究的領域。

熱力學研究方法的實際應用範圍也迅速地擴張着。不僅在熱力學定律的基礎上研究了蒸汽機並研究了機械能轉變為熱的過程，而且發電機、電動機、冷卻機、壓縮機、內燃機（汽車引擎、飛機引擎、笛塞爾引擎）、噴氣推進機、原電池、蒸汽渦輪、以至電解過程、種種化學反應、大氣現象、在植物和動物的機構中進行的過程以及其他許多過程，也都更普遍地、更深入地和更有系統地用熱力學方法進行着研究。這些過程

不僅是就其能量平衡方面進行研究（這祇憑第 1 定律就能達到目的），而且過程在一定的條件下能自動進行的可能性，方向和限度等方面，也在研究範圍之內。在研究這些過程時，也研究了決定平衡的條件，研究了在某種條件下能從某過程中得到的最大有效功，或反之，研究在某種條件下爲了完成某種過程所需消耗的最小功。

熱力學的種種應用方面的發展，漸漸使每一種應用方面都成爲一個獨立的部門。化學熱力學就是其中之一。它研究上面提到的那些問題在化學反應方面的應用。

以下我們簡單地談談熱力學的兩個基本定律，但我們所談的是這兩個定律在研究現代化學熱力學方面的應用。

熱力學第一定律直接和著名的能量不滅定律聯系着（能量不滅定律規定着各種不同形態的能量間的當量關係）。所以，熱力學第一定律也和羅蒙諾索夫定律發生聯系（§ 1）。第一定律確定了在過程中系統所接受或放出的熱量、系統所作出的或得到的功量和系統內能的變化三者間的關係。

這個定律是一個帶有普遍性的定律，從它得到的許多結論，對於物理化學和解決各種生產問題，都具有很大的意義。能量平衡、特別是熱量平衡的計算、各種過程的熱效應的計算、這些熱效應隨着溫度的變化而發生改變的計算，都在第一定律的幫助下得以實現。用這類計算方法有時可以算出無法直接測量的未知量。第一定律相當簡單，容易理解，通常不需要冗長的解釋。

第二定律可使我們在各種條件下確定各種化學過程自動進行的可能性、方向和限度，確定各種化學過程的平衡狀態及外界條件（溫度、壓力等）對於平衡狀態的關係，因而，也使我們有可能確定適當的外界條件，以便過程能向我們所需要的方向及在我們需要的程度上進行。顯

然這種可能性對於研究物理化學上的種種理論問題，解決與此有關的生產上的問題及其他應用問題，都具有很大的意義。

§ 82 基本概念和基本量 在熱力學中應用的概念、名詞和定義，必須明確其意義和應用的範圍。因為如果對它們應用得不够嚴格，就可能得出錯誤的結論。

一個物體或一組互相作用着的物體，若被我們想像為從環境中孤立起來看，則叫做系統。若系統中沒有界面將系統分成性質不同的部分，這種系統叫做單相系統。如果在系統中有這樣的界面，該系統就叫做多相系統。若系統與環境之間沒有任何相互作用，這種系統就叫做孤立系統。我們認為這種系統與周圍環境沒有交換物質和能的可能性。因為容積變化時總會產生功（除非 $p=0$ ，但這種情況無物理意義），所以孤立系統必須處於容積不變的狀態。當我們研究任一系統的某種熱力學性質，並強調指出，所研究的只是熱力學過程時，我們可稱該系統為熱力學系統。

系統的一切物理性質和化學性質的總合，規定了它的狀態。這些性質中任何一種性質的變化，都意味着系統狀態的變化。通常用一個總的名稱熱力學狀態參變數（或簡稱狀態參變數）來稱呼那些用來規定系統的熱力學狀態的任一變量——溫度、壓力、體積、內能、熵、濃度等。

我們將稱在系統中所發生的一切變化（即使祇有一個熱力學狀態參變數發生變化）為熱力學過程或簡稱過程。

若熱力學系統由某種最初狀態出發，經歷一系列變化後，仍回到原來的狀態，則這種過程稱為循環過程或循環。

凡用來鑑定過程的任何一種熱力學變量（內能的變化、反應的熱效應、蒸發熱等）都稱為熱力學過程參變數（簡稱過程參變數）。以 Δx 表

示在過程中任何一個狀態參變數 x 所發生的有限變化,以 dx 或 ∂x 表示 x 的無限小量變化(∂x ——偏微分)。

熱力學狀態參變數是狀態的函數,即它們在某過程中的變化只與系統的最初狀態和最後狀態有關,而與轉變的途徑無關。就它們來說 $\Delta x = x_2 - x_1$, 其中 x_1 表示在過程開始時參變數之值,而 x_2 表示過程終了時參變數之值。例如,當系統由某狀態 1 轉變到另一狀態 2 時,系統的內能的變化恆由下列等式確定:

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

狀態參變數的變化也與狀態轉變的可逆或不逆無關。顯然,在循環過程中任何狀態參變數的變化等於零。

系統在某種條件下的狀態參變數之值與系統先前所處的條件無關(假設不考慮不穩定狀態)。

在這裏值得指出,並非所有熱力學的變量都有上述性質。以後我們將見到 (§ 84), 系統所吸收或放出的熱量 Q 和系統所作的功量 A , 不但與系統的最初狀態和最後狀態有關,而且也與狀態怎樣轉變有關。我們將以 δQ 和 δA 表示熱和功的無限小量(這些情況下不宜採用微分符號 d , 因這些變量不是全微分)。

在恆溫下進行的過程稱為等溫過程, 恆壓下進行的過程稱為等壓過程, 在容積不變的情況下進行的過程稱為等容過程。在過程中既不吸熱, 又不放熱的系統, 雖然它與環境可能有功的聯繫, 或者由環境得到功, 或者對環境作功, 我們將稱它為絕熱過程。在以後我們將見到其他各種過程。

若我們所研究的系統將熱量傳給其他熱力學系統, 則這些接受到熱量的每一個系統, 叫做受熱器。反之, 將熱量傳給我們所研究的系統的那些系統, 每一個都叫做付熱器。

凡能使系統回復到最初狀態，而不在環境中留下任何變化的過程，我們將它定義為熱力學可逆過程。若情況與此相反，則稱為不可逆過程。應該指出，這種熱力學上的可逆性和不可逆性與敘述化學中化學反應的可逆性與不可逆性的概念，並不符合。若在過程中系統經歷一系列不間斷的平衡狀態，則這樣的熱力學過程稱為平衡過程。對於我們將在本書中進行討論的那些過程來說，過程的可逆性和平衡性彼此符合，即所有的可逆過程同時也是平衡過程，反之，所有平衡過程也就是可逆過程。在這種過程中，系統在每一瞬間都處於無限接近於平衡的狀態，並且，只要使條件作無限小的變化，就足夠引起逆過程，即使過程向相反的方向進行。

系統中一切具有相同物理性質和化學性質的均勻部分的總合（與物質的量無關）稱為相。例如，由液體水和冰構成的系統具有兩相——液體水和冰（顯然，這裏的冰是一整塊或許多小塊並無關係）。由一種純物質構成的相稱為簡單相（也稱純相），含有兩種或兩種以上純物質的相稱為混合相。任何均勻的系統都只含一個相，不均勻系統則至少含有兩相。

大家知道，能量可以各種形態存在，並且任何一種能都與物質（哲）運動的方式相對應。我們可將能分類為物體運動的機械能、電能等。

對於化學熱力學來說，所研究的系統的內能 U 是系統最重要的變量之一。這變量是狀態的參變數。在熱力學中，可根據第 1 定律嚴格地對內能下定義，這個定義在 § 84 看到。在物理學上內能表示系統所儲的總能量，其中包括分子的移動能和旋轉能、構成分子的原子和原子羣在分子內部的振動能、電子在原子中的旋轉能、原子核中所含的能量及其他種類的能量，但不包括整個物體的動能和位能（註）。在現代，

（註）系統的內能、整個系統的動能和位能的總和，有時稱為總能。

我們還不能測定某系統的內能的絕對值，但常可以測出在某過程中發生的能量的變化 ΔU ，這就使得內能這概念，可以順利地在熱力學上使用。若在所研究的過程中系統的內能增大，則 ΔU 作為正值。

顯然，內能既與所研究的物質的種類和量有關，也與物質存在的條件有關。在相同的條件下，對於一定的物質來說，內能的量與物質的量成正比。

通常用以表示各種能量的單位，都可用來表示內能及其變化。在物理化學中常用的是卡——小卡或大卡（定義見 § 42）。在附錄 II 中載有現在最常用的能量單位的對照。在這裏也宜回憶一下圖 5（第 41 頁）。

熱函 H 是另一個廣泛地被應用着的熱力學函數。它由下列簡單關係確定：

$$H = U + pv \quad (\text{VI. 1})$$

式中 v 表所研究的系統的容積， p 表所研究的系統的壓力。

熱函或稱熱含。但這名稱現在已經不用了，因為它可能引起對這個函數的物理意義的誤解，以為它表示‘物體中所含的熱量’，而定義 (VI. 1) 却明顯地說明並不如此。

和內能一樣，熱函也是狀態的參變數，即它的變化完全由系統的最初狀態和最後狀態決定，而與中間狀態無關。討論在容積不變的情況下進行的過程時，用內能較為便利，而討論等壓過程時，熱函的用處就特別大。

系統的一部分將能量傳給另一部分的傳遞方法之一，就是熱。當我們對過程作熱力學的研究時，它起着很大的作用。上面已經指出，熱不是狀態的函數。當所研究的系統由某狀態 1 轉變到另一狀態 2 時，所吸收或放出的熱量與轉變的途徑有關。例如，當理想氣體作等溫膨

脹時，如果不作功，也就不會因此產生吸熱或放熱現象，如果膨脹時氣體作功，就會同時有吸熱現象發生。

若在過程中發生放熱現象，則該過程爲放熱過程，若在過程中發生吸熱現象，則該過程稱爲吸熱過程。熱量可用任何能量單位表示，也可指明對於一定的物質而言。我們用卡(大卡或小卡)來表示熱量。對系統所放出和所吸收的熱量，常附以相反的符號以資區別。但這些符號的使用方法，到現在爲止，還沒有統一。普通熱力學中，慣於把某過程中所吸收的熱量 q 作爲正，所放出的熱量作爲負。但在化學中，特別在熱化學(註)中，多半採用與此相反的符號。我們將熱化學中表示熱量的字母上劃一短線 $\bar{q}$ ，以示區別，即：

$$\bar{q} = -q \quad (\text{VI. 2})$$

若在所研究的過程中放出熱量，則 $\bar{q}$ 爲正。

放出的熱和除膨脹功外(即除反抗外界壓力的功以外)，系統對環境所作的全部功二者的總和，稱爲過程的熱效應 $\bar{Q}$ 。顯然這裏的熱和功應該用相同的單位來表示。我們通常都用卡來表示。過程的熱效應往往簡稱爲過程熱(如生成熱、燃燒熱、蒸發熱等)。

我們最常用的熱效應有兩種：在恆容積時的熱效應 $\bar{Q}_v$ ，稱爲等容熱效應，在恆壓下的熱效應 $\bar{Q}_p$ ，稱爲等壓熱效應。我們稍後即將看到，上述第一種熱效應，等於等容過程中系統的內能的減少。

$$\bar{Q}_v = -\Delta U = -(U_2 - U_1) \quad (\text{VI. 3})$$

而第二種熱效應等於等壓過程中系統的熱函的減少。

$$\bar{Q}_p = -\Delta H = -(H_2 - H_1) \quad (\text{VI. 4})$$

以等溫可逆方式進行的熔解、蒸發、昇華、晶形變化和其他過程，所

(註) 熱化學是物理化學中的一個部門，它被用來研究化學反應的熱效應，及其他在化學上很重要的過程之熱效應。

有這些過程的逆過程，以及溶解等過程中所吸收或放出的熱，分別稱為熔解熱、蒸發熱、昇華熱、晶形變化熱等（以前稱它們為潛熱）。它們通常或對一克物質而言（熔解比熱、蒸發比熱等），或對一克原子的元素而言（原子熱），或對一克分子而言（分子熱）。它們也可用任何能量單位表示。我們用卡來表示它們，並且是對一克分子物質或一克原子元素而言。

溶解熱將在研究溶液的性質時加以討論。

§ 42 中已給熱容下了定義。我們應該將系統的平均熱容 $\bar{c}$ 和真熱容 c 兩者加以區別。平均熱容 $\bar{c}$ 適用於溫度發生某種有限變化時的情形，它的值等於系統吸收的熱量，及與此對應的溫度變化二者的比例：

$$\bar{c} = \frac{q}{\Delta T} \quad (\text{VI. 5})$$

真熱容則適用於溫度發生無限小的變化時的情形：

$$c = \frac{\delta q}{dT} \quad (\text{VI. 6})$$

按照物質的量的不同，熱容可分為比熱容 c 、原子熱容和分子熱容 C 。前者對單位重量的物質而言，常指一克物質；後兩者指一克原子元素或一克分子物質而言。

按照過程的性質，即按照物體的溫度發生變化時的條件，可將熱容分為許多種類來討論。其中最重要的是在恆容積時的等容熱容 C_v 和在恆壓下的等壓熱容 C_p 。其他種類的熱容也常應用，例如飽和蒸氣熱容就是其中之一。溫度和壓力同時改變，而使蒸氣永遠保持飽和的情況，就是飽和蒸氣熱容適用的條件。

從量的方面來看，熱容可用任何能量單位表示，並指明對溫度一度

和某量的物質而言。我們將以每度每克分子（或每克）若干卡來表示它。

本章所用的溫度的概念，其意義是大家都熟悉的。在下章中 (§101) 我們將根據第二定律對它作較嚴格的討論。

壓力是作用於單位面積上的力，可用與它的因次對應的種種單位來表示。我們用大氣壓力或水銀柱的毫米數（毫米水銀柱）來表示壓力。並認為一個大氣壓力等於 760 毫米水銀柱，在重力加速度 $g = 980.665$ 厘米/秒²，和水銀密度等於 13.5951 克/厘米³，即 13.5955 克/毫升（在 0°C 時的密度）的情況下，所產生的壓力。我們總是採用絕對壓力，而不採用它和外界壓力（大氣壓力）的差數。

功的概念在熱力學中具有很大的重要性。從能量不滅的觀點來看，功是能量轉移的方式之一，即從作功的系統將能量轉移到得功的系統的方式之一（能量可以熱的形式或以功的形式自一個系統轉移到另一個系統）。我們將所研究的系統對環境所作的功定為正功。

任何種類的功都由兩種因素決定，其中之一表示作用的強度（強度因素），另一種表示量（容量因素）。在若某過程中強度因素保持定值，則功等於強度因素與容量因素的乘積。例如，普通的機械功等於作用力和距離的乘積；反抗電力而作的功等於電位差與電量的乘積；反抗地心吸力而作的功等於力 mg （其中 m 為物體的質量， g 為重力加速度）與物體上昇高度的乘積；反抗外界壓力所作的膨脹功等於壓力 p 與容積變化 Δv 的乘積。在這些例子中，作用力、電位差、重力、壓力是強度因素，而距離、電量、上昇的高度、容積的變化等是容量因素。

從熱力學上的意義來說，系統所作的功與反抗外力的作用是分不開的。功有許多種類，其中，反抗外界壓力而作的功在熱力學裏有着特殊的意義。所以，現在我們就拿它作例子，來研究較有一般性的情形。

即研究當強度因素在過程中不保持定值時，功與強度因素之間有怎樣的關係。

§ 83 理想氣體的膨脹功 由於氣體的膨脹，我們可以得到某量的功 A 。當容積發生一定的變化，如從 v_1 變到 v_2 時，按照過程進行的條件和方式的不同，功的量可從零變動到某一有限值。當氣體向真空膨脹時，它不克服任何阻力，所以也不作任何功 ($A=0$)。氣體在膨脹時必須克服的阻力愈大，它所作的功也就愈大。如果在過程進行的全部時間中，外界壓力只比氣體本身的壓力稍大，二者只相差微不足道的那麼一點，則氣體可作最大功，即當過程可逆時，氣體所作的功為最大功。這種最大功我們將以 A_M 表示。

茲研究在具有一定切面積 s 的圓筒中進行的，氣體的可逆膨脹。以 p 表示系統必需克服的外界壓力，以 dh 表示活動壁（活塞）的無限小的位移。假設活塞移動時沒有磨擦。因為使活塞移動的力等於 ps ，故 ps 與位移的乘積即等於所作的功：

$$\delta A_M = ps dh$$

因為 $s dh$ 等於容積的變化 dv ，所以：

$$\delta A_M = p dv \quad (\text{VI. 7})$$

當容積從 v_1 變到 v_2 時：

$$A_M = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (\text{VI. 8})$$

在這裏，我們只談氣體的膨脹，即 $v_2 > v_1$ 。在這種情況下，氣體反抗外界壓力作功。氣體由 v_1 膨脹到 v_2 時所能作的最大功，即由 (VI. 7) 和 (VI. 8) 兩式決定。但要使逆過程（氣體的壓縮）進行，却需要消耗外功。在這種情況下，將氣體壓縮所需的最小功，也由 (VI. 7)。