

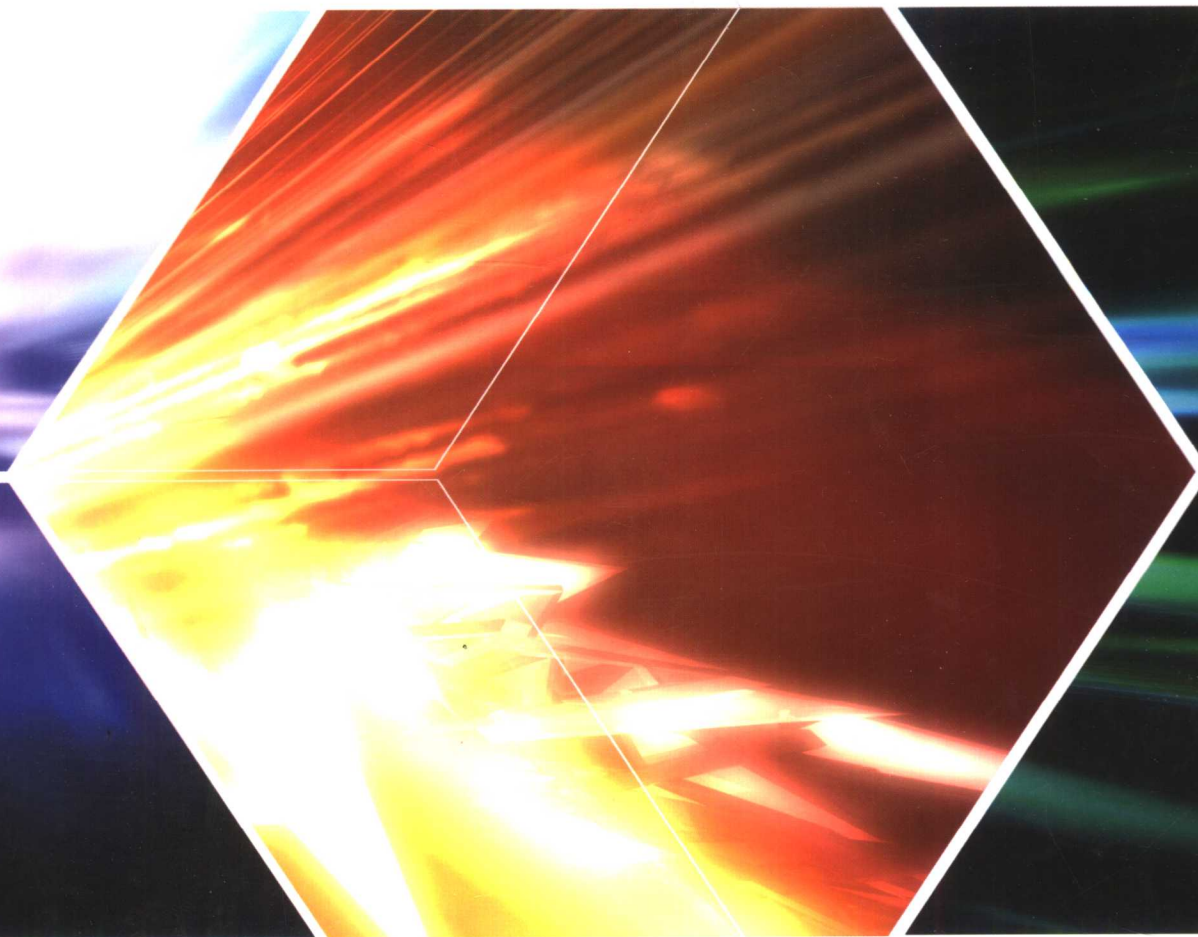
高 等 学 校 教 材

大连理工大学 程兰征 主编
上海交通大学 章燕豪
任素贞 王旭珍 施维 修订

W U L I H U A X U E

物理化学

(机械热加工及金属材料专业用)
(第三版)



上海科学技术出版社

高等学校教材

物 理 化 学

(机械热加工及金属材料专业用)

(第三版)

大连理工大学 程兰征 主编
上海交通大学 章燕豪
任素贞 王旭珍 施 维 修订

上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/程兰征编著. —3版. —上海:上海科学技术出版社,2007.2

高等学校教材. 机械热加工及金属材料专业用

ISBN 978-7-5323-8750-2

I. 物... II. 程... III. 物理化学—高等学校—教材
IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 143365 号

责任编辑 吴诗华

装帧设计 房惠平

上海世纪出版股份有限公司 出版、发行
上海科学技术出版社

(上海钦州南路71号 邮政编码200235)

新华书店上海发行所经销

苏州望电印刷有限公司印刷

开本 787×1092 1/16 印张 20.5

字数 460 000

1988年4月第1版 1998年2月第2版

2007年2月第3版第15次印刷

印数:78 901—84 000

定价:28.00元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,
请向工厂联系调换

内 容 提 要

本书内容包括热力学第一定律,热力学第二定律,化学平衡,液态混合物和溶液,相平衡,电解质溶液,电池电动势及极化现象,界面现象,化学动力学基础和复合反应动力学及反应速率理论。书中每章都附有思考题、习题。另将习题参考答案列于书末,便于学生自我检测。

本书在保持第二版教材优势的基础上,结合近 10 年来修订者们积累的宝贵教学经验和对交叉学科发展的认识和探索,适当精简了部分经典的热力学内容,调整了一些章节的先后顺序,把重点放在了阐明物理化学的基本原理及其应用上。同时,为进一步突出物理化学在材料专业的权威,书中尽可能选用针对材料专业的例题或习题,以便加强理论与实际的联系。此外,补充和修正了部分图表及数据,使叙述更为精炼,内容也更加紧凑、完整、准确。

本书还适当增添了物理化学所涉及领域的发展趋势和最新成果应用的实例,如纳米材料的制备和应用、氢氧燃料电池、新型功能材料等,使教材内容紧密追随学科的发展,适应时代需求。

本书可作为高等学校本科机械热加工及金属材料专业的学生的教材,也可作为报考相关专业研究生的参考书,同时还可供相关专业科研人员参考。

第一版前言

本书是根据 1984 年机械工程材料和物理化学教材编审小组审订的高等学校物理化学教学大纲,专为机械热加工及金属材料专业的教学需要而编写的。初稿完成后,经编审小组于 1987 年 4 月召开编委扩大会议评审,作为高等学校教材出版。

本书结合编者多年的教学经验,编写中注意保持物理化学的学科系统性,着重阐明基本理论和基本概念,适当涉及物理化学的近代发展;叙述由浅入深、循序渐进,并考虑到专业的特点、学生的实际水平和教学时数的限制,力求深广度适当,并择要举例,以帮助读者对基本内容的理解和掌握。每章附有小结、思考题和习题,便于读者自学及复习。有 * 号的个别章节是加深加宽的内容,以利扩大学生的视野,但不属于基本要求,各校使用本书时可依据各自情况有所选择。各章节的安排顺序和讲法,也不强求一律。

本书采用我国法定计量单位,采用国家标准局颁布的 GB3100~3102 等文件规定的名称、符号及国际单位制(SI)。

全书共分八章,由大连理工大学程兰征编写绪言、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡和表面现象;上海交通大学章燕豪编写相平衡、电化学和化学动力学,其中应以南参加了部分编写工作;大连理工大学靳长德编写溶液。董泉玉协助整理 SI 单位及书写符号,并对全书习题作答案。全书由程兰征统稿,由哈尔滨工业大学韦永德主审。

本书编写过程中,得到机械工程材料和物理化学编审小组的指导和支持;主审韦永德教授在百忙中抽暇审阅,提出很多宝贵意见;一些兄弟院校的物理化学老师也给予热情的帮助和鼓励,在此致以深切的谢意。

由于编者水平有限,时间仓促,难免考虑不周,欢迎批评指正。

编者

第二版前言

本书第一版出版已经十年了,在这期间得到许多兄弟院校的大力支持与关心,广大读者也给予了热情鼓励,在此我们表示衷心的感谢。

十年来,由于科学技术的迅猛发展和改革开放的不断深化,出现了许多新的变化,本书第一版已不能满足目前形势需要。例如,1993年颁布了新的国家标准,对某些名词术语及某些量的名称、符号等作了修订,教材有必要及时作出相应修改;随着科学技术的发展,新技术、新材料不断涌现,也需要在教材中有适当反映;此外,十年来广大读者所提建议和我们在教学实践中积累的经验,也应加以总结并体现到教材中。为此,我们对第一版进行了修订。修订版除保持原版特点外,主要贯彻了如下意图:(1)名词、术语及量的单位、名称和符号采用国家标准 GB3100-93~GB3102-93 的新规定,如吉布斯能改称吉布斯函数,活度系数等都作了相应修改;(2)注意了物理化学学科新动向,以新的认识与规定阐述基本概念与理论,如按国际规定区分了混合物和溶液,将原版“溶液”一章改为“液态混合物和溶液”;(3)更加突出了热加工与冶金专业特点,在阐述基础理论的同时,适当介绍与之密切相关的新技术和应用实例,以利于理论联系实际,扩大知识面。修订版将部分应用实例用小字排版,有*号的内容各校可根据具体情况有所选择;(4)将电解质溶液和复合反应动力学分别单独成章,主要是考虑到电解质溶液的知识对电解冶金、金属腐蚀与防护、表面处理等过程很重要;多相系统的复合反应对冶金及热加工领域中许多过程如熔炼、铸造、热处理及表面处理等有着重要和现实的意义。

第二版全书共分十章。负责修订的有主编程兰征、章燕豪,还有大连理工大学林青松、董泉玉。分工如下:程兰征(绪言及一、二章),林青松(三、四、九、十章),章燕豪(五、八章)和董泉玉(六、七章及习题解答)。哈尔滨工业大学韦永德教授主审,大连理工大学傅玉普、靳长德二位教授阅读了部分章节并提出宝贵意见,特此致谢。

尽管我们在修订过程中作了最大努力,但限于水平,加上时间仓促,疏漏、不当之处在所难免,欢迎批评、指正。

编者

第三版前言

物理化学是化工、材料、轻工、制药、纺织等专业学生的基础课,历来受到广大师生的重视。第二版自1998年出版以来,作为材料科学等专业的教材在本科教学中起到了积极的作用。近年来,我国高等教育取得了较大的发展,教学体系、教学内容的改革对物理化学课程提出了更高的要求。因此,根据“教育部高等学校教学指导委员会”的有关文件和要求,参阅近年来广大兄弟院校教师提出的建议和教学研究成果,同时考虑到选用本书的老师和学生的殷切期望,我们进行了本次修订工作。

这次修订仍以材料科学本科有关专业,特别是机械热加工及金属材料专业的学生为主要对象。在保持原书逻辑性强、内容精练、简明易懂等特点的基础上,针对学生初学物理化学可能遇到的难点及容易产生的问题加以深入介绍,力图做到概念、原理清晰准确;强调前后知识的衔接与呼应,以增强教材的条理性和系统性;注意理论联系实际,将科学原理及早渗入应用;并结合专业特点,适当反映物理化学学科发展的新成果、新手段,以利于培养学生的科学思维和创新能力。

第三版重点修订和补充了以下内容:1. 在“热力学第一定律”一章中,调整“功的计算/可逆过程”与“第一定律”章节顺序,简化“热化学”内容;2. 在“热力学第二定律”一章中,将“熵变计算”一节提前,并简化“熵的统计意义”,且把“第三定律与规定熵”和“热力学函数关系式”分别列为一节;补充“固体热力学理论简介”内容;3. 在“相平衡”一章中,增加“铁-碳系统的相图”;4. 在“电池电动势及极化现象”一章中,引进“化学电源”简介,其中包含“燃料电池”;5. 在“界面现象”一章中,介绍“纳米材料的制备和应用”相关内容;6. 在附录中添加“元素的相对原子质量表”;7. 进一步贯彻 GB3100~3102-93《量和单位》;8. 文字叙述更严谨,更改了一些例题、习题及其解答等。

本书全部授课时间约需要60~70学时。由于不同学校的教学时数不同,不同专业对物理化学教学内容的要求也不可能完全一致,所以,在教学过程中可选择性地讲解有关章节。标注※号的章节属于加深加宽的内容,可根据情况有所选择。

第三版由大连理工大学程兰征教授和上海交通大学章燕豪教授主编。参加修订的有:王旭珍(第一、二、三章),任素贞(绪言,第四、五、六、七章),施维(第八、九、十章)。本书承蒙哈尔滨工业大学韦永德教授和大连理工大学靳长德教授审阅文稿,并提出了宝贵意见,特此致谢。同时对关心本书修订、提出修订建议和意见的老师和学生们表示谢意。

为了配合本书的使用,与之配套的学习参考书《物理化学学习指导与习题解析》将由上海科学技术出版社同时出版,供广大教师和学生选用。

由于编者水平所限,书中错误和不当之处在所难免,希望并欢迎读者提出宝贵意见。

编者
2006年10月

本书常用符号说明

A	亥姆赫兹函数;化学亲合势;指前参量; 面积(界面现象一章用 A_s)	u	离子电迁移率
a	活度	V	体积;吸附量(吸附气体体积)
b	质量摩尔浓度;等温吸附系数	v	离子迁移速率
C	独立组分数;热容	W	功
c	物质的量浓度	w	质量分数
D	扩散系数	x	摩尔分数
def	定义	y	摩尔分数;活度因子
E	电池电动势;电极电势;能量	Z	泛指状态函数;碰撞数
e	单元电荷;指数函数,exp 同 e	z	离子电荷数;电极反应涉及电子数
F	法拉第常量	$\Delta_f H_m^\ominus(B, T)$	物质 B 在 T 时的标准摩尔生成焓
f	自由度;活度因子	$\Delta_c H_m^\ominus(B, T)$	物质 B 在 T 时的标准摩尔燃烧焓
G	吉布斯函数;电导	$\Delta_r H_m^\ominus(T)$	标准摩尔反应焓
g	气体	$\Delta_f G_m^\ominus(B, T)$	物质 B 在 T 时的标准摩尔生成吉布斯函数
H	焓	$\Delta_r G_m^\ominus(T)$	标准摩尔反应吉布斯函数
h	普朗克常量	$S_m^\ominus(B, T)$	物质 B 的标准摩尔熵
I	离子强度;电流强度	$C_{p,m}(B)$	物质 B 的等压摩尔热容
J	扩散通量;分压商		
j	电流密度		
k	速率系数;亨利系数;玻尔兹曼常量		
L	阿伏伽德罗常数		
l	液体;长度		
M	摩尔质量		
m	质量;质量摩尔浓度		
N	分子数或粒子数		
n	物质的量;反应级数		
p	压力;分压力		
Q	热量;电荷量		
q	吸附量		
R	电阻;摩尔气体常数		
r	摩尔比;曲率半径		
S	熵;铺展系数		
T	热力学温度		
t	摄氏温度;时间;离子迁移数		
U	热力学能		

下 标

A	物质 A: p_A
a	附着: W_a ; 阳极的: η_a ; 活化: E_a ; 吸附: Q_a
ad	绝热: W_{ad} ; 吸附: H_{ad}
aq	水溶液
B	物质 B: c_B, b_B
b	沸腾: T_b ; 质量摩尔浓度的: b_B
c	燃烧: $\Delta_c H_m$; 临界的: p_c ; 阴极的: η_c
d	扩散的: E_d
ex	外部的,环境的: p_{ex}
eq	平衡的: p_{eq}
f	形成: $\Delta_f H_m^\ominus$
fre	凝固

fus	熔化
g	气体
i, j, k	自然序数符号
ir	不可逆
l	液体
m	摩尔的: V_m
max	最大的
min	最小的
mix	混合的
pra	实际的
r	反应; 可逆; 相对的: M_r
s	固体
T	温度一定
t	总的: p_t
trs	晶型转变
vap	蒸发
sub	升华
x	连续数; 组成一定
∞	饱和的: V_∞

侧 标

g	气体
l	液体
s	固体
STP	标准温度压力: $V(\text{STP})$
sln	溶液 $\mu_B(\text{sln})$
slv	溶剂 $\mu_B(\text{slv})$
slu	溶质 $\mu_B(\text{slu})$

上 标

\ominus	标准的: p^\ominus
-----------	------------------

*	纯物质的: p^*
\neq	过渡状态
∞	无限稀薄: V^∞, Δ^∞
s	表面的: G^s ; 固态的
b	体相的: G^b

希 文

α	体胀系数; 解离度; 相
β	等温压缩系数; 相
γ	热容比; 活度因子: γ_B
Γ	表面超量
Δ	差值: ΔS
δ	扩散层厚度; 微量差值
ε	介电系数
η	超电势; 黏度
θ	接触角; 覆盖率
κ	(比电导)电导率
Λ	摩尔电导率
μ	化学势
ν	化学计量系数: ν_B
ξ	化学反应进度
Π	连乘; 渗透压
ρ	密度; 质量浓度: ρ_B ; 电阻率
Σ	求和
σ	表面张力; 比表面
τ	时间
ν	反应速率
ϕ	相数; 溶剂渗透因子: ϕ_A ; 量子效率
φ	体积分数: φ_B
ω	热力学几率; 微观状态数

目 录

本书常用符号说明

绪 言	1
第一章 热力学第一定律	3
§ 1-1 热力学研究的对象、方法及局限性	3
§ 1-2 热力学的基本概念	4
系统和环境	4
系统的性质	4
状态和状态函数	4
过程和途径	5
热力学平衡态	6
§ 1-3 热和功	6
热	6
功	7
§ 1-4 功的计算、可逆过程	8
功与过程	8
可逆过程	11
§ 1-5 热力学第一定律和热力学能	12
第一定律的文字叙述	12
热力学能	12
第一定律的数学表达式	13
§ 1-6 等容过程热、等压过程热、焓	13
等容过程热	13
等压过程热、焓	14
§ 1-7 热容	15
热容的定义和分类	15
等压热容 C_p 与等容热容 C_v 的关系	16
热容与温度关系	17
§ 1-8 焓和温度的关系、相对焓变	18
§ 1-9 热力学第一定律对理想气体的应用	20
理想气体的热力学能与焓——焦耳实验	20
对理想气体状态变化过程的应用	21

§ 1-10 热力学第一定律对相变过程的应用	25
§ 1-11 热化学	25
反应的标准摩尔焓	26
化学反应的摩尔热力学能和摩尔焓	27
热化学方程式	28
盖斯定律	28
标准摩尔生成焓	30
标准摩尔燃烧焓	33
从键焓估算反应焓*	34
§ 1-12 反应焓与温度的关系——基尔霍夫定律	36
基尔霍夫(Kirchhoff)定律	36
绝热反应(最高反应温度的计算)	40
本章教学基本要求	42
思考题	42
习题	43
第二章 热力学第二定律	46
§ 2-1 过程的不可逆性与可逆性	46
自发过程及其不可逆性	46
过程进行的限度——平衡状态	47
§ 2-2 热力学第二定律的经典叙述	47
§ 2-3 熵与热力学第二定律的表达式	48
热机效率和卡诺定理	48
循环过程的规律	49
可逆过程的热温商及熵函数	50
不可逆过程的热温商与熵变	51
熵增加原理与熵判据	52
§ 2-4 熵变的计算	53
简单状态变化的熵变	53
相变化的熵变	56
§ 2-5 熵的统计意义	57
微观状态与热力学概率	58
熵与热力学概率的关系——Boltzmann 公式	60
§ 2-6 热力学第三定律与规定熵	60
热力学第三定律	61
规定熵	61
化学反应的熵变计算	64
§ 2-7 亥姆赫兹函数和吉布斯函数	64
亥姆赫兹函数(A)	65

吉布斯函数(G)	66
§ 2-8 ΔA 和 ΔG 的计算	68
理想气体等温过程的 ΔA 和 ΔG	68
相变化过程的 ΔA 和 ΔG	69
化学反应的 ΔG	71
§ 2-9 热力学函数基本关系式	71
热力学基本方程	71
麦克斯韦关系式	72
吉布斯函数变化与温度的关系	73
§ 2-10 化学势	74
化学势的定义及表示式	74
化学势判据——判断过程的方向与限度	76
理想气体、液体及固体化学势	77
§ 2-11 固体热力学理论简介*	78
本章教学基本要求	82
思考题	82
习题	84
第三章 化学平衡	86
§ 3-1 理想气体的化学平衡	86
理想气体反应	87
理想气体反应的“平衡常数”	87
§ 3-2 复相化学平衡	89
凝聚相纯物质与理想气体的反应	89
分解压	89
§ 3-3 化学反应等温方程	91
§ 3-4 标准平衡常数的热力学计算	92
标准摩尔生成吉布斯函数法	92
由 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$	93
组合法	94
吉布斯能函数法	94
§ 3-5 标准平衡常数与温度的关系——范特荷夫等压方程	96
范特荷夫等压方程的推导	96
范特荷夫等压方程的积分式与应用	96
§ 3-6 各种因素对平衡的影响	101
温度的影响	101
浓度的影响	101
压力的影响	102
惰性气体的影响	102

§ 3-7	平衡组成的计算	102
	最低(或最高)含量的计算	102
	平衡组成-温度图的应用	105
§ 3-8	$\Delta G_m^\ominus - T$ 图	105
	氧化物的 $\Delta G_m^\ominus - T$ 图	105
	$\Delta G_m^\ominus - T$ 图的应用	108
	$\Delta G_m^\ominus(T) - T$ 图的局限性	109
§ 3-9	生产中的化学平衡计算举例*	109
	本章教学基本要求	112
	思考题	112
	习题	113
第四章	液态混合物和溶液	116
§ 4-1	液态混合物及溶液组成表示法	116
	物质 B 的质量浓度 ρ_B	116
	物质 B 的质量分数 w_B	117
	物质 B 的浓度(物质 B 的物质的量浓度) c_B	117
	物质 B 的摩尔分数 x_B (或 y_B)	117
	物质 B 的体积分数 ϕ_B	117
	溶质 B 的质量摩尔浓度 b_B (或 m_B)	117
	溶质 B 的摩尔比 r_B	117
§ 4-2	拉乌尔定律和亨利定律	118
	拉乌尔定律	118
	亨利定律	119
	拉乌尔定律与亨利定律的应用	120
	拉乌尔定律与亨利定律的比较	122
§ 4-3	偏摩尔量	123
	偏摩尔量	123
	吉布斯-杜亥姆方程	124
	同一组分不同偏摩尔量之间的关系	125
§ 4-4	液态混合物与溶液组分的化学势	125
	理想液态混合物中任一组分的化学势	126
	理想稀溶液中组分的化学势	127
	真实液态混合物中组分 B 的化学势	129
	真实溶液中溶剂和溶质的化学势	131
§ 4-5	液态混合物和溶液的相平衡	133
	理想液态混合物的相平衡	133
	理想稀溶液的相平衡	135
§ 4-6	物质在两相间的分配平衡	137

§ 4-7 液体混合物和溶液中的化学平衡*	139
理想液态混合物中的化学平衡	139
真实液态混合物中的化学平衡	139
理想稀溶液中的化学平衡	140
真实溶液中的化学平衡	140
§ 4-8 气体在金属中的溶解平衡	141
本章教学基本要求	143
思考题	143
习题	143
第五章 相平衡	146
§ 5-1 相律	146
基本概念及定义	146
相律的推导	147
相律的应用	149
§ 5-2 单组分系统	150
单组分系统的两相平衡	150
单组分系统相图	153
§ 5-3 双组分系统液液平衡	154
部分互溶双液系	154
杠杆规则	155
§ 5-4 有简单共晶的双组分系统	156
热分析法制作相图	156
有简单共晶的系统	157
§ 5-5 形成化合物的双组分系统	158
生成稳定化合物(或称为有相合熔点的化合物)	158
生成不稳定化合物(或称有不相合熔点、固液相异组成的化合物)	159
§ 5-6 有固熔体的双组分系统	160
形成完全互溶固熔体	160
形成部分互溶固熔体	161
区域熔炼提纯	162
§ 5-7 双组分系统复杂相图的分析 and 应用	162
复杂相图的分析	162
相图的应用	163
§ 5-8 铁-碳系统的相图*	164
本章教学基本要求	166
思考题	166
习题	167

第六章 电解质溶液	171
§ 6-1 电解质溶液的导电机理	171
原电池和电解池	171
§ 6-2 离子的水化作用	172
离子的水化	172
水化数	172
§ 6-3 电解质溶液的电导	173
电导的定义和单位	173
摩尔电导率	173
电导的测定及电导率的计算	174
§ 6-4 离子的电迁移	175
离子的电迁移率	175
离子的摩尔电导率	176
电解质的电导与离子电导的关系	176
电解质的电导率与离子电迁移率的关系	177
离子的迁移数	177
§ 6-5 电解质溶液的活度	178
电解质和离子的化学势	178
电解质和离子的活度及活度因子	178
离子的平均活度和平均活度因子	179
离子强度 I	179
本章教学基本要求	182
思考题	182
习题	182
第七章 电池电动势及极化现象	184
§ 7-1 电极电势和电池电动势	184
电极和电池的国际惯例表示法	184
电极电势和电池电动势	185
§ 7-2 可逆电池热力学	186
可逆电池	186
电动势与电池反应热力学函数的关系	187
§ 7-3 能斯特(Nernst)方程式(电动势与活度的关系)	189
电池电动势的能斯特方程式	189
电极电势的能斯特方程式	189
§ 7-4 可逆电极的种类	189
第一类电极	190
第二类电极	191

氧化还原电极	192
§ 7-5 电池电动势测定的应用	192
测定电池反应的热力学函数	192
测定电解质溶液的离子平均活度因子	194
测定溶液的 pH 值	194
电势滴定法	195
电势-pH 图	196
判断反应趋势	197
§ 7-6 浓差电池	197
溶液浓差电池	197
电极浓差电池	198
固体电解质浓差电池	199
§ 7-7 电化学反应的不可逆性——极化现象	200
不可逆条件下的电极电势	200
原电池与电解池的极化现象	202
§ 7-8 超电势的种类及影响因素	202
超电势的种类	202
影响超电势的因素	203
§ 7-9 电解过程的电解反应	203
阴极反应	203
阳极反应	204
§ 7-10 金属的电化学腐蚀原理	205
腐蚀的电池作用	205
腐蚀的电解作用	206
§ 7-11 金属的电化学保护	206
阴极保护法	206
金属的钝化和阳极保护法	207
§ 7-12 化学电源	207
常用化学电源	208
燃料电池	209
本章教学基本要求	211
思考题	211
习题	212

第八章 界面现象

§ 8-1 表面吉布斯函数	215
表面吉布斯函数与表面张力	215
表面热力学	217
影响表面张力的因素	219

	固体的表面张力	221
§ 8-2	弯曲液面的表面现象	221
	弯曲液面的附加压力——拉普拉斯(Laplace)方程	221
	毛细现象	223
	弯曲液面上的蒸气压——开尔文(Kelvin)方程	224
§ 8-3	新相生成与亚稳状态	225
	微小液滴的蒸气压与过饱和蒸气	226
	微小液滴的凝固点与过冷现象	226
	微小晶粒的溶解度与过饱和溶液	227
	微小气泡的产生与过热现象	227
	亚稳状态	227
§ 8-4	固体表面的吸附作用	228
	吸附类型	228
	吸附热	229
	吸附曲线	230
	吸附等温式与吸附理论	232
	毛细管凝聚现象	236
	固体自溶液中吸附*	237
	吸附剂与吸附的应用*	237
§ 8-5	溶液表面的吸附	238
	溶液的表面张力	238
	吉布斯(Gibbs)理论	238
	希施柯夫斯基(Шишковский)公式*	239
	表面活性剂	241
§ 8-6	润湿现象	243
	润湿的三种形式	243
	接触角	246
	润湿的应用	247
§ 8-7	纳米材料*	248
	纳米材料及其分类	249
	纳米材料的特性	249
	纳米材料的制备	250
	纳米材料的应用	251
	本章教学基本要求	253
	思考题	253
	习题	254
第九章	化学动力学基础	255
§ 9-1	化学动力学的目的与任务	255