

成都工學院圖書館

374298

基本館藏

高等學校教學用書

物理化學

丁培堉 編著



中國工業出版社

高等学校教学用书



物 理 化 学

丁 培 墉 編 著

中国工业出版社

本书对物理化学中的一些基本原理作了简明的阐述，书中在导出一些基本定律和阐述一些基本原理时，避免了过多的数学推导，而着重于阐明它们的物理意义，从而使初学者能用较少的时间来了解物理化学的基本内容。

本书作为高等冶金工业学校金属压力加工类型专业（钢铁压力加工、有色金属压力加工及冶金炉，讲授55学时）的教材，其它学时数相近的专业学生和有关工程技术人员也可参考。

物 理 化 学

丁培堉 編著

冶金工业出版社教育司編輯（北京市大柵欄）

中国工业出版社出版（北京香厂路10号）

北京市书刊出版业营业许可出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张 $6 \frac{1}{4}$ · 字数 160,000

1965年7月北京第一版·1965年7月北京第一次印刷

印数0001—2,600·定价（科五）0.80元

統一书号：K 15165·3968（冶金-616）

序

高等工业学校金属压力加工专业类型（包括冶金炉专业）的物理化学课程，过去一直没有合适的教材，几年来各校都是参照冶金类型教材来教学的。由于两个专业类型的学时相差将近五分之一，故在内容选择、深度广度的要求和前后联系等方面都存在着不少问题，为此，给金属压力加工专业编一本教材，就成为十分必要了。一本适合于专业用的教材，不但使师生在教与学当中都会感到方便，而且将有利于贯彻“少而精”原则，有利于提高教学质量。

根据学时的限制和教学大纲对课程内容深广度的要求，编写本书时在不影响前后联系和对问题清楚理解的情况下，适当减少数学推导，而采取足够说明问题的其他方式来阐述。在某些通常推导过程较长之处，设法采取费时较少的办法处理，如熵的引出就是这样。遇有需要某些预备知识、而在本书范围内又未能予以介绍时，则斟酌情况，有的问题仅直接陈述其结果（如热力学第三定律）；如果利用已有知识亦有助于解决问题，则尽量避免单纯的灌输结论（如相律的推导）。总的精神，是希望使学生能在规定的时间内学到必要的知识，而不致加重学习上的负担。

为了适应在内容上要求基本相同、而在个别地方深广度又略有差异的几个不同专业的使用，以及适当地考虑因材施教的问题，本书取材在某些地方可能较之教学大纲所规定的范围略宽一点。

书中例题，一部分可供课堂练习示范及学生复习时帮助消化理论之用。各章末所附问题可作为讨论和学生思考时的参考。习题的排列一般是按照章节内容的顺序。性质相同之题，通常多系由浅入深，由简到繁，可供选择。

本书初稿经中南矿冶学院李世丰先生审阅，提出了许多宝贵

IV

意見。冶金工業部物理化學與冶金原理教材編審委員會根據新審定的教學大綱對修訂稿作了審定。編者按照審定意見作了修改，但限于水平，書中最後一定還會存在不少問題，敬請使用和閱讀本書的同志們多加指正。

一九六四年十月

目 录

序

緒 論	1
一、物理化学的对象和内容	1
二、物理化学在国民經济中的作用	2
第一章 热力学第一定律	4
§ 1 概說	4
§ 2 几个基本概念	5
§ 3 热力学第一定律	7
§ 4 可逆过程	9
§ 5 热函	11
§ 6 热容	12
§ 7 气体的热容	15
§ 8 理想气体的膨胀功	17
§ 9 化学反应的热效应	19
§ 10 盖斯定律	20
§ 11 生成热	22
§ 12 热效应和温度的关系	24
問題和习题	27
第二章 热力学第二定律	29
§ 1 过程的方向	29
§ 2 热力学第二定律	31
§ 3 熵	32
§ 4 隔离系的熵变	36
§ 5 热力学第二定律的統計性	37
§ 6 赫氏自由能与吉氏自由能	38
§ 7 理想气体的自由能	41
問題和习题	43
第三章 化学平衡	45
§ 1 质量作用定律	45
§ 2 化学反应的等温方程式	49

V

§ 3	多相反应的平衡常数	54
§ 4	平衡常数与温度的关系——范特荷甫方程式	56
§ 5	平衡常数的实验测定	60
§ 6	热力学第三定律, 绝对熵	62
§ 7	熵法计算平衡常数	64
	问题和习题	66
第四章	溶液	68
§ 1	溶液的概念和浓度表示法	68
§ 2	溶液的蒸气压——拉乌尔定律	70
§ 3	稀溶液的沸点	72
§ 4	稀溶液的冰点	74
§ 5	气体在液体中的溶解	76
§ 6	分配定律	79
§ 7	理想溶液	81
§ 8	实际溶液对理想溶液的偏差, 活度	83
	问题和习题	87
第五章	相平衡	89
§ 1	几个定义	89
§ 2	相律	91
§ 3	物态转变方程式	93
§ 4	单元系	97
§ 5	二元系的状态图	99
§ 6	物理化学分析	112
	问题和习题	113
第六章	电化学	117
§ 1	电解质溶液导电和法拉第定律	117
§ 2	原电池	119
§ 3	原电池的电动势	121
§ 4	电动势与反应的自由能变化和平衡常数的关系	124
§ 5	电极电位	126
*§ 6	几种常用的电极	129
§ 7	浓差电池	131
§ 8	电解与极化	133

§ 9 金屬的腐蝕	136
問題和習題	139
第七章 表面現象	141
§ 1 表面能與表面張力	141
§ 2 潤濕現象、界面張力	143
§ 3 彎曲液面所受的壓力	146
§ 4 微小顆粒的表面現象	148
§ 5 新相的產生	150
§ 6 氣體在固体表面上的吸附	153
§ 7 物理吸附和化學吸附	156
§ 8 溶液中組元在固相上的吸附	157
§ 9 吸附对固体表面的影响	158
§ 10 溶液表面的吸附	159
問題和習題	161
第八章 化學動力學	163
§ 1 化學反應速度及其測定	163
§ 2 反應速度与浓度的关系	165
§ 3 一級反應	166
§ 4 二級反應	167
§ 5 复杂反应	169
§ 6 溫度对反应速度的影响	172
§ 7 鏈反應	175
§ 8 爆炸反应	176
§ 9 多相反应	178
§ 10 扩散作用	179
§ 11 固体和气体的反应	180
§ 12 固体表面上的气体反应	183
問題和習題	184
附录 1 原子量表	186
附录 2 热力学函数表	187

緒 論

一、物理化学的對象和內容

化学变化与物理变化有密切的联系。在发生化学变化时，常伴有物理变化，如吸热、放热、体积改变、发光或在适当安排下还会产生电流。反过来，对体系加热、通电或用光照射等，也可能引起化学变化。

化学变化是多种多样的，而相形之下，和它們联系的物理变化的形式則为数有限。这就提供了一种通过观察和研究这些較少的物理現象，来寻找千变万化的化学現象間的共同規律和內在联系的可能性。进行这种工作的科学，就是物理化学。

化学变化是比物理变化更高級的物质运动形式，不可能将前者归結为后者；但通过它們的普遍联系来研究化学反应，不但可能，而且对于更深入地了解和掌握物质运动的基本規律也是必要的。生产的发展日益迫切地提出这种要求，科学各部門的进步，特别是物理学的迅速发展，更提供了有利的条件。

化学領域中的各部門（无机化学、分析化学、有机化学等）各自有其特定的研究对象，而物理化学的研究对象則是各种化学过程中共同性的問題和普遍的規律。物理化学有解决如下一些問題的任务：

1. 物态轉变和化学反应中的平衡問題（化学热力学）；
2. 化学反应速度和机理問題（化学动力学）；
3. 物质存在的各种形式、內部結構、組成与性质間的联系等問題（物质結構）。

这些基本問題自然也是互有联系的。它們可說是物理化学的基本內容。为了研究或討論的方便，也可將它們另外分成一些部

分。本书不涉及物质结构专题，而按照教学上的需要，将所包括的内容分为：热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、溶液、相平衡、电化学、表面现象及动力学等八章。

二、物理化学在国民经济中的作用

涉及化学反应的工作都会用到物理化学。物理化学从不同的化学现象中抽出共同规律，总结成理论，反过来就可以用这些理论来指导涉及化学过程的各种生产实践。

国民经济中的重要环节如化学工业或冶金工业都必须考虑有关过程所必需的、最适宜的条件，计算可能的最大产量，制定生产流程。这些工作都离不开物理化学。因为，它们总要涉及物态转变、化学平衡、热平衡、反应速度等问题，这些问题正是物理化学研究的范围，有关的规律须取自物理化学，若干重要数据须用物理化学方法获得。

化工过程中的各项单元处理如蒸发、蒸馏、浓缩、萃取、结晶等都用到物理化学的原理。石油工业需要胶体化学、相平衡、催化作用等方面的知识。有机合成，包括塑料的生产，也需要物理化学的帮助。

冶金过程中处处都有物理-化学变化。浮游选矿涉及浮选药剂的分子结构、表面现象等问题。浸取过程中，化学动力学的应用很重要。焙烧过程涉及固气相反应的平衡和动力学。熔炼、精炼过程中发生氧化、还原、蒸发、溶解等错综复杂的变化。在浇铸和加工过程中发生的也不仅是简单的物理变化：这里有周围气体和金属表面的反应、气体在金属中的溶解、金属的结晶、偏析以及杂质的影响等问题。物理化学对研究和了解这些问题都是有用的。

整个工业生产离不开燃料。燃料燃烧时的热平衡、机理和动力学都是物理化学的问题。耐火材料的制造和使用也涉及物理化学知识。

冶金过程从作为一种技艺变为一种科学才是近几十年来的

事。在这种转变中，物理化学的应用是个关键问题。由于物理化学在冶金上应用日益广泛，现在已形成一门新学科——冶金过程理论，实际上主要就是冶金物理化学。

农业上有化学问题（如肥料、农药、土壤化学），自然也就有用到物理化学之处。

从以上所述，可以看出物理化学在国民经济中所起的重要作用。这种作用是随着社会主义建设的发展而有增无已的。

在和冶金生产有关的专业学习中，物理化学对冶炼专业的重要性自不待言；就是在钢铁压力加工、有色金属加工、冶金炉以及金属焊接、无线电绝缘材料这些专业，物理化学也是一门必修的课程。在教学计划中，和它前后有联系的至少有五、六门课，例如金属学、普通冶金、冶金炉。有的专业还有热工、合金的铸造及熔炼、燃料及燃烧、耐火材料等课程。所有这些课程，在不同程度上都需要物理化学提供一些必要的基础知识和基本理论。要顺利完成这些课程的学习，都需要一定的物理化学知识。

第一章 热力学第一定律

§1 概 說

热力学从实际测定出发，研究宏观客体在物理和化学变化中伴随着的能量变化（包括不同形式的能量間的相互轉換）、物理和化学变化的可能性、方向及限度。

所謂宏观客体，就是大量分子所組成的体系，其性质决定于分子的平均性质。在一定条件下，这些性质的数值是稳定而可重現的，不受偶然波动而产生可察的影响。热力学通过压力、体积和溫度等可测定的数量来描述宏观体系，不从个别分子的行为来寻求解释（后者是統計力学范围的事）。

热力学注意物体的状态而不过問此物体与他物体相对位置等有关的性质。只考虑与体系状态有关的那些宏观量（溫度、压力等即属于此），即所謂热力学性质。

热和功是可测的数量，所以它們在热力学上很重要；但稍后将要闡明，它們随变化进行的方式之不同而有异。因此，在热力学里引用了数值只随体系状态而确定，不因过程而有別的“热力学函数”或“状态函数”，如內能、热函等来討論問題，它們在热力学上是更有意义的。但它們的变化究竟还得用热和功来量度，因为后者才是直接可测的数量。

热力学研究状态而不追究导致該状态的过程和过程的速度，所以，热力学是这样不厌其詳地討論平衡。对于不平衡的体系的研究，一般只是为了預測其变化的可能性和变化方向。

热力学的基础是热力学第一定律和第二定律，它們是人类經驗的总结。热力学第三定律是在本世紀初才提出的。

十九世紀中叶，热力学研究热和机械功之間的关系，这主要

是由于探讨蒸汽机的效率而引起的。随着生产力的发展，科学研究的领域也逐渐扩大，化学能、电能、辐射能等也逐渐归入了热力学研究的范围，热力学研究方法也伸入到许多部门，如冷冻机、内燃机、原电池、电解过程以及各种化学和冶金过程。

热力学用于研究化学过程，就成为化学热力学。它主要研究化学过程的热效应及其与温度的关系、化学平衡及相平衡的计算，以及化学反应的可能性、方向及限度等问题。通过这些研究，可以帮助解决实际问题如化学反应最适宜的条件是什么、最大产量是多少、所需消耗的最低能量为若干等。至于反应速度的问题，前已提及，在化学热力学里是不能解决的，它是化学反应动力学范围的事。

§2 几个基本概念

热力学里经常用到下列一些基本概念，为了更确切地理解它们，下面将这些基本概念分别说明一下。

体系 我们所研究的对象称为体系。在体系以外，和体系密切相关的物体称为环境。体系与环境的划分并非固定不变的，要看具体情况而定。例如，当研究钢液和熔渣的反应时，它们两者就构成我们所指的体系。但如果还要考虑它们与气相的平衡，则体系就应包括气相在内。

体系与环境间可以有物质或能量的交换，或两者都有交换。在某种特殊情况下体系和环境间既不可能交换物质，也不可能交换能量时，就称该体系为隔离体系（或孤立体系）。

状态 当体系所有的性质（温度、压力等）都具有一定的数值时，我们说体系处在一定的状态。体系的性质中如有任何一种发生了变化，体系的状态也就改变。体系的各种性质彼此有一定的联系，不完全是独立变化的，所以只要其中有几个确定，其余的也就随之而定，也即是说，体系的状态也随之确定。反过来，当体系已处于一定状态，则它的各种性质都具有一定的数值，不管达到这种状态所经过的途径或过程是怎样。如果有两种或几种

不同的过程可达到同一的最后状态，则体系的各种性质仍各具有由此状态所决定的一定数值，不因过程之不同而有差异。在这种意义上，我们将体系的性质叫作体系的状态参变数或状态函数。在任一过程中，状态函数的改变只取决于体系在过程前后的状态（始态和终态），而与体系所经历的变化途径无关，或者说，与过程无关。

容量性质和强度性质 体系的性质中，其数值与体系中物质的数量成正比者，称为容量性质。体系的任一容量性质的数值是体系中各部分该性质的数量的总和，即是说，容量性质是具有加和性的。体积、重量、内能等都属于此类。

凡性质的数值与体系中所含物质数量无关，而仅由体系本身的特性所决定者，称为强度性质。温度、压力、密度、粘度等均属此类。

对于单位数量的物质来说，其容量性质也就是强度性质。例如，一克物质的重量就是它的密度，一克物质在升温一度时所吸收的热量就是该物质的比热。在化学中，常以一克分子作为物质的单位数量，因而克分子量、克分子热容、克分子体积等也属强度性质。

由于强度性质是体系本身的特性，所以在描述体系状态时通常总是选用一些易于直接测定的强度性质，如温度、压力、浓度、克分子体积等。例如，用温度、压力、克分子体积中的任何两个变数就可描述气体的状态。

功 在物理和化学变化中，随之发生的能量变化可以通过各种不同的形式表现出来。在重力场中举起重物、或在内燃机引擎中活塞移动了一段距离，便作了功（机械功）。在后一例中，机械功是从内燃机中燃料的化学能转化而来的。可见功是能量传递的一种形式，或者说，一种被传递的能量。

热 另一种能量传递的形式是热。在许多物理和化学变化中都会遇到这种能量传递的形式。对物质体系加热可使其温度升高，或导致相变。经验告诉我们，在一个自动进行的过程中，如

有溫度差存在，則熱總是從高溫物體流向低溫物體。熱有一個特點，就是，其他形式的能量都可以全部轉化為熱。熱的單位一般用卡或千卡表示，後者等於 1000 卡。4.184 焦耳的機械功轉化為熱時等於 1 卡，因而 4.184 焦耳這個數量稱為熱的機械功當量。

內能 體系本身的性質之一是它的內部能量，名為內能。涉及該體系與其他物體的相對位置的能量（位能）和體系作為一個整體運動的能量（動能）都不包括在內。內能只是指由組成該體系的分子（以及組成分子的原子）的平動、轉動、振動和分子聚集的方式、原子的本性、原子中電子的數目、排列、以及原子核的能量所決定的體系的能量。自然，一般說來，熱力學並不去分析組成內能的這些因素，而只是將內能作為一個整體來討論。

雖然現在尚未能測定內能的絕對值，但這並無礙於事，因為我們在熱力學里需要知道和討論的是，經歷一過程後體系內能的改變。如以 u 表內能， u_1 和 u_2 分別表體系在過程前後（始態和終態）的內能，則內能的改變 Δu 為

$$\Delta u = u_2 - u_1$$

這也就是說，內能是體系的狀態函數，其變化的數值只取決於體系的始態和終態。

可以不問物質的內部結構（如上述的分子、原子聚合的方式及運動等），而直接從過程中體系所吸（放）的熱和所作（得）的功來確定內能的變化，如下節將闡明的那樣。

§3 熱力學第一定律

已知能量的不同形式可以相互轉換。例如，鉛蓄電池中發生化學變化，使物體的一部分內能以電能的形式放出來。此電能用來發動引擎，轉化為機械能；也可用來照明，產生輻射能；又可引入電爐，化為熱能。人類長期的經驗證明，在任何過程中，如有一種形式的能量消失，則必有等量的（化為同一單位時）其他形式的能量出現。這就是能量守恆定律。在熱力學里也稱為熱力學第一定律。

据此可以看出，沒有一种設備能够不靠外界供給能量，又不消耗其本身能量而却能不断地对外作功。历史上曾有不少人嘗試制造这种称为第一类永动机的机器，結果都是失敗。所以，热力学第一定律也可表述为：第一类永动机是不可能的。

前已述及，与环境既无物质交换也无能量交换的体系叫作隔离体系。据能量守恒定律，在这种体系中，能量的数值不可能有变化。因此，“隔离体系中能量总值不变”也是热力学第一定律的一种叙述方式。

这样，在任何过程中，当体系的內能有变化时，必然伴有下面两件事中之一、或两者都同时发生：（1）体系吸热或放热，（2）体系对外作功或自外界获得功。否則，內能不可能有变化。用 Δu 表示体系內能的改变， q 表示体系所吸的热（放热則 q 为負值）， W 表示体系所作的功（得到功时 W 为負值），則热力学第一定律可用下式表示：

$$\Delta u = q - W \tag{1-1}$$

意即体系內能的改变等于体系所吸的热与所作的功之差。

應該注意到，式中并未涉及过程本身的什么特点（如恒温、恒压或其他）。 Δu 只是体系在其始态和終态的內能之差，即 $\Delta u = u_2 - u_1$ ，与过程特点无关。

对于无限小的变化，式 1-1 可写成

$$du = \delta q - \delta W \tag{1-2}$$

式中 δq 、 δW 与 du 不同，前两者只是过程中体系所吸的微量的热和所作的微量的功，不是状态函数的微量变化，而后者（ du ）則是状态函数內能的微量变化（或其微分）。同一的內能改变（ du ），因过程不同而 δq 和 δW 可以有不同的数值。只要明确了这点，則为方便計，以后在写法上也不必加以区别，而都寫作 dq ， dW ，即

$$du = dq - dW \tag{1-3}$$

对于隔离体系，从上式也可看出，既然 dq 和 dW 都等于零，所以 du 也等于零，即隔离体系的內能恒定不变。

§4 可逆过程

当温度不同的两物体（例如两块铁） A 和 B 接触时，高温的物体（设为 A ）的温度下降，低温的物体温度上升，直至两者温度相等为止。这时我们说此两体系已处于平衡状态。这种从不平衡走向平衡的自发过程是不可逆的，即是说，变化（上例是热的传导）一直是向一个方向进行——热从 A 传到 B 。如果希望通过微小的改变（例如从 A 中取出微量的热 dq ，使 A 温度降低 dT ）以使过程反过方向进行（热从 B 传到 A ），只有在平衡达到之后（ A 、 B 温度相等）才有可能实现。

如果设想：处于平衡状态的一个体系，经历一系列连续的平衡状态而到达另一平衡状态（终态），则在这种过程中变化的方向显然随时都很容易使其倒转。这样的过程叫作可逆过程。实际上这是不可能发生的，犹如无摩擦的滑轮一样。因为，既然已达平衡，就不会再有变化了（除非外加干扰）。虽然，这种设想的过程在实际上可以做到无限地与之接近。例如上面所举的传热过程，假如自始至终都设法控制两物体的温度相差极其微小，则在整个过程中体系任何时间几乎都是处于平衡状态，过程在任何瞬间都可通过微小的条件改变（如温度差）而反向进行。实际上这就可视为一可逆过程。即是说，我们原来设想的理想化的可逆过程可以用一个可实现的、每一步变化极微的（显然也是极慢的）不可逆过程来代替。

再举一个例。如图 1-1 所示，汽缸中有压缩气体。设活塞在其中移动时无摩擦。用一重物压住活塞，以维持其停留在一定位置（亦即维持气体一定的体积）。若将重物骤然移开，则气体即突然膨胀，推动活塞，猛冲汽缸顶端。这显然是一个不可逆过程。但如用来压住活塞的不是一块重物而是一堆细沙，则将沙一

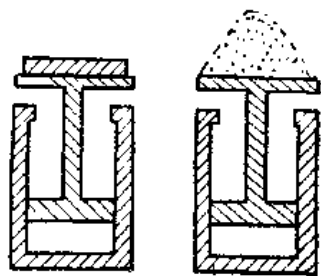


图 1-1 可逆和不可逆过程