

高等学校教学用书



物理化学

东北工学院

物理化学及冶金原理教研室 編著

冶金工业出版社

高等学校教学用书

物 理 化 学

东北工学院物理化学及冶金原理教研室 編著

冶金工业出版社

本書根据冶金系学生的要求，阐述物理化学基本理論，联系冶金实际，主要是供高等工业学校黑色及有色冶炼专业作物理化学教学用書。对鑄工和金相专业也适用。冶金系其他专业（压力加工、冶金爐、冶金工业企业及組織等）采用本書时，可在內容上作适当的选择和精簡。

本書也可作冶金工厂技术人員参考之用。

参加本書編著工作的有丁培墉、胡方华、刘灵清、陈肇友、梁英教、倪珪如、杨光芝、杨祖磐、高元成、鐘和庆、王国斌、何鉅楚、张联达、王韶銑等。

物 理 化 学

东北工学院物理化学及冶金原理教研室 編著

— * —

冶金工业出版社出版（北京市灯市口甲45号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第093号

冶金工业出版社印刷厂印 新华書店发行

— * —

1959年12月北京第一版

1959年12月北京第一次印刷

印数7,520册

开本 $850 \times 1168 \cdot \frac{1}{32}$ • 300,000字 • 印张 $11 \frac{24}{32}$ •

— * —

統一書号 15062 • 2013 定价 1.30 元

目 录

序言	1
緒論	2
一、物理化学的对象及內容	2
二、物理化学发展簡史	4
三、物理化学在国民經济中的作用	7
第一章 气体	10
§ 1. 气体的經驗定律	10
§ 2. 理想气体状态方程式	12
§ 3. 道尔頓分压定律	15
§ 4. 气体分子运动論	17
§ 5. 馬克斯威速度分布定律	20
§ 6. 能量分布定律	23
§ 7. 分子碰撞頻率及平均自由路程	25
§ 8. 气体的粘度	27
§ 9. 实际气体, 范德华方程式	29
第二章 热力学第一定律	31
§ 1. 热力学研究的对象	31
§ 2. 基本概念	32
§ 3. 焦尔热功当量实验	33
§ 4. 热力学第一定律	34
§ 5. 可逆过程	36
§ 6. 理想气体的膨胀功	38
§ 7. 热函	40
§ 8. 热容	41
§ 9. 气体的热容	45
§ 10. 晶体热容	48
§ 11. 理想气体的絕热膨胀功	50
§ 12. 化学反应的热效应	52
§ 13. 蓋斯定律	53

§ 14. 热化学方程式及其应用	55
§ 15. 生成热	56
§ 16. 燃烧热	58
§ 17. 热效应和温度的关系, 基尔戈夫定律	60
§ 18. 理論燃烧温度	65
第三章 热力学第二定律	67
§ 1. 引言	67
§ 2. 热力学第二定律	68
§ 3. 卡諾循环	69
§ 4. 熵	72
§ 5. 孤立体系的熵变	76
§ 6. 热力学第二定律的统计性和对“热死”的批判	81
§ 7. 自由能与功函	84
§ 8. 理想气体的功函与自由能	87
§ 9. 过程的自发性与平衡的条件	90
§ 10. 物态转变方程式	92
第四章 化学平衡	99
§ 1. 引言	99
§ 2. 質量作用定律	100
§ 3. 化学反应等温方程式	104
§ 4. 标准自由能变化、标准生成自由能、化学亲和力	109
§ 5. 多相反应的平衡常数、分解压	111
§ 6. 自由能变化与温度的关系——吉布斯—亥姆荷茨方程式	114
§ 7. 平衡常数与温度的关系——范特荷夫方程式	115
§ 8. 呂查特里原理	117
§ 9. 等压方程式的积分式	118
§ 10. 平衡的實驗測定方法	125
§ 11. 能斯特热定理, 热力学第三定律	130
§ 12. 绝对熵	131
§ 13. 熵法計算平衡常数	134
§ 14. 化学常数法求平衡常数	136
第五章 溶液	141

§ 1. 溶液的概念与浓度表示法	141
§ 2. 偏克分子量	143
§ 3. 化学位, 多相体系中平衡的一般条件	143
§ 4. 溶剂的蒸气压下降——拉烏尔定律	152
§ 5. 稀溶液的沸点	154
§ 6. 稀溶液的凝固点	156
§ 7. 稀溶液的渗透压	160
§ 8. 气体在液体中的溶解度、亨利定律	163
§ 9. 分配定律	164
§ 10. 理想溶液、理想溶液的蒸气压曲线	166
§ 11. 实际溶液对理想溶液的偏差	163
§ 12. 理想溶液与稀溶液中各組元的化学位	170
§ 13. 活度	171
§ 14. 活度的测定	174
§ 15. 有溶液中的組元参与的反应平衡	178
第六章 相平衡	183
§ 1. 引言	183
§ 2. 相律	184
§ 3. 单元系	187
§ 4. 二元系, 二元系的組成—压力图	189
§ 5. 組成—沸点图, 分餾原理	193
§ 6. 杠杆定則	195
§ 7. 液体的相互溶解度	196
§ 8. 二元系的熔度图、热分析法	198
§ 9. 三元系的組成—熔点图	205
§ 10. 物理化学分析	208
第七章 电化学	211
§ 1. 引言	211
§ 2. 两类导电体	212
§ 3. 电离理論	213
§ 4. 等渗系数	215
§ 5. 强电解质溶液理論	216

§ 6. 溶液的导电机构	218
§ 7. 法拉第定律	219
§ 8. 溶液的电导及电导率	221
§ 9. 当量电导	226
§ 10. 离子移动速度	228
§ 11. 电解时离子的迁移	231
§ 12. 原电池中的反应	234
§ 13. 电极电位与电动势	236
§ 14. 标准电池	238
§ 15. 电动势的测量	239
§ 16. 可逆电池与不可逆电池	241
§ 17. 电动势与 ΔF 、 ΔH 的关系	242
§ 18. 电动势和平衡常数	244
§ 19. 强电解质溶液的活度	246
§ 20. 电势电位	248
§ 21. 几种电极	251
§ 22. 从电动势计算活度	254
§ 23. 浓差电池	256
§ 24. 液体接界电位	257
§ 25. 熔盐电池	258
§ 26. 电解与极化	260
§ 27. 离子析出电位与超电位	262
§ 28. 浓差极化、极限电流	265
§ 29. 几种离子同时放电	267
§ 30. 极谱分析	268
§ 31. 电解时金属的沉积	271
§ 32. 阳极的钝化	273
§ 33. 动电现象	275
§ 34. 金属腐蚀及保护	278
第八章 表面现象	286
§ 1. 表面能与表面张力	286
§ 2. 润湿现象	289

§ 3. 液—液界面张力	231
§ 4. 弯曲液面下的附加压力	233
§ 5. 微小颗粒的表面现象	235
§ 6. 新相的产生	297
§ 7. 固体表面上的吸附作用	300
§ 8. 吸附的类型	305
§ 9. 溶液表面的吸附	306
§ 10. 电毛细管现象	309
第九章 化学动力学	312
§ 1. 引言	312
§ 2. 反应速度及其测定法	313
§ 3. 浓度对反应速度的影响	314
§ 4. 一级反应	316
§ 5. 二级反应	319
§ 6. 三级反应	321
§ 7. 复杂反应	321
§ 8. 反应级数的确定	325
§ 9. 由反应级数推测反应机构	327
§ 10. 温度对反应速度的影响	330
§ 11. 活化能	332
§ 12. 气体反应的碰撞理论	333
§ 13. 绝对反应速度理论	336
§ 14. 链式反应	338
§ 15. 光化学反应	340
§ 16. 多相反应	342
§ 17. 扩散	343
§ 18. 液体和固体的反应	346
§ 19. 固体和气体的反应	348
§ 20. 固体与固体的反应	350
§ 21. 固体表面上的气体反应	352
§ 22. 催化作用	353
§ 23. 自动催化	357

§ 21. 同位素在化学动力学上的应用.....	357
附录.....	361
表 I 某些物质的标准生成热、自由能和熵.....	361
表 II 热容.....	364
表 III 某些反应的标准自由能.....	367

序 言

近年来国内虽已有了几本物理化学教材的譯本和著作，但其中沒有一本是专为冶金系写的。对冶金系学生來說，一般的物理化学書籍一方面不能完全滿足他們的某些要求，另一方面其內容又不全是一定需要的。十年来在为冶金系各专业开物理化学課的过程中，我們就常感到这样。学生也有意見，他們要求有一本合用的書。近一两年这种要求更是迫切。所以，在1958年大跃进和教学改革中，我們教研室便决定自己編写一本适合冶金系使用的物理化学教材。

这本书便是在1953年編写的教材的基础上，以1955年出版的高等教育部批准的“物理化学教学大綱”（高等工业学校所有冶金专业用）为基础，根据历次教学改革中（特别是1958年以来在党的教育方針指导下的教育革命）多次討論里总结出来的修訂和补充的意見而編写的。書中取材、举例、順序安排等除根据我們自己的教学經驗外，还吸收了学生、工厂技术人員和科学研究机关研究人員的意見。

按照教学大綱，沒有物态、物質結構和胶体化学等部份。但考虑到物态中有关气体的某些內容在書中各章常会用到，因此在書里加入了“气体”这簡短的一章。胶体化学的一些材料也根据需要，在“表面現象”及其他地方适当插入。在編写中，我們力求做到联系实际、結合专业。

本书是集体写作。虽然各章节都經過几番討論和修改，但总还会存在問題，敬希专家和讀者予以指正。

1959年8月

緒 論

一、物理化学的对象及內容

在研究物質的不同运动形态过程中，发展了自然科学的各部門——力学、物理学、化学、生物学等等。这些不同的部門各有其研究的对象和任务。但是，既然所研究的物質世界中各种事物和現象本来是有普遍联系的，所以各門科学虽然分工，也必定互相联系，互相渗透。并且这种联系和渗透是随着人类在和自然斗争中知識的扩大和深入而增加的。

化学是这些科学部門中发展得不太早的一門，它研究的对象是化学变化。但化学变化不是和其他变化无关，它常和物理因素有联系。溫度的升高、压力的改变、光的照射、电場的作用……都可能引起化学变化，或影响已在进行的化学变化。反过来，化学变化也常伴有或导致各种物理变化。物質的这两种运动形态本来就是既有区别又有联系地相互交錯和相互影响的，因此有关的科学部門必然在分工之外还須合作，还須相互为用。就化学方面來說，罗蒙諾索夫早就（十八世紀）看到这点，他說，“沒有物理学知識的化学家，正像是純靠摸索来寻找一切事物的人。这两門科学是如此密切地联系在一起，以至两者缺一都不可能达到完善的地步。”事实的发展也确如罗蒙諾索夫所指出那样。在化学的各部門（无机、有机、分析化学等）已逐漸日益广泛地应用物理学上的原理、实验方法和仪器来研究和工作。

随着生产的发展和科学的进步，产生了研究整个化学領域中各現象的联系和它們的共同規律的科学——物理化学。这門科学的特点，如应当可以預料到的，是更多、更日愈广泛地应用物理学（自然也包括数学）的原理和方法来研究和解决有关化学的問

題，如羅蒙諾索夫最初給它的定義^①時所指明的那樣。

生產向化學提出以最適當的方式（時間、勞力、原料等的合理利用和最高的產量）來完成化學過程的要求。為適應這種要求，需要對化學過程作深入、全面的研究，這裡自然涉及各種化學過程中共同的問題和一般的規律。這樣，物理化學便負有解決如下問題的任务：

1. 物態轉變與化學反應中的平衡問題（化學熱力學）；
2. 化學反應速度與機構問題（化學動力學）；
3. 物質存在的種種形式、內部結構、組成與性質間的聯繫等問題（物質結構）。

這些基本問題自然也往往是相互聯繫着的。它們可以說是物理化學的基本內容。為了研究或討論的方便，也可將它們另分成一些部份。按照教學上的需要和一般分章的情況，本書分為如下几章（各章的詳細內容可從目錄中看到）：氣體、熱力學第一定律、熱力學第二定律、化學平衡、溶液、相平衡、電化學、表面現象、化學動力學。

物理化學中研究問題的方法可分兩種：熱力學方法和統計學方法。熱力學方法以整個宏觀體為對象，以几个熱力學基本定律為依據，找出宏觀變化中體系的屬性間的關係而獲得若干具有普遍性和實用性的結論。其重點在於能量轉換、變化方向和限度等問題，而不涉及物質結構、過程細節（機構）及速度等問題。統計學方法將組成宏觀體的質點（微觀體）的運動擬出一模型，據此進行統計處理，再以所得結果來解釋宏觀體的性質。這樣能夠解決上述熱力學所不能解決的問題。統計學方法在近代發展很快，應用也日愈廣泛。然而熱力學方法無論其過去在科學技術上所起的作用，或目前正在發揮的力量，都是極其巨大的，它和統計學的配合應用將會獲得更大的效果。在本書範圍內主要是用熱力學方法。

① 羅蒙諾索夫說，“物理化學是一門科學，它根據物理學的原理和實驗方法來說明在複雜物體中經化學處理所發生的現象的原因”。

二、物理化学发展簡史

十六及十七世紀工业（特别是冶金工业）和医药业的发展促进了化学的发展。由于研究与冶金有关的燃烧反应、金属氧化反应等，在 1700 年左右出现了燃素說。

十八世紀資本主义在英国很发达，在法国发生了资产阶級革命。与此相应的工业技术的迅速发展要求科学家能正确解释在生产中碰到的各种物理現象和化学現象。十八世紀中叶，俄国科学家罗蒙諾索夫在化学、物理及其他方面都做出不少成績。他首先指出需要用物理学的原理和方法来研究化学現象，并确定“物理化学是一門科学”。从金属氧化反应的研究他发现了質量不灭定律，批判了燃素說。他还指出能量与运动的守恒，提出关于原子和分子的概念等。

十八世紀后半期英国开始了产业革命，使手工业的操作逐渐向机械工业过渡。紡織、染色、金属加工、玻璃、油脂工业等的发展促进了基本化学工业的迅速发展，因而酝酿和促成了十九世紀初开始的化学发展上的跃进。1804 年道尔頓的原子論确立。恩格斯指出^①，“化学中的新时代是从原子論开始的。”

十九世紀的科学从蒐集材料进入了整理材料的阶段。这个世紀的上半叶化学家从事了平衡方面的研究，創立了电化学和热化学的基本定律（1834 年法拉第电解定律，1842 年盖斯定律）。布朗运动的发现（1826 年）証实了分子的真实性和分子运动論。十九世紀欧洲各国及美国都使用了机器，^②人們要求解决热和机械功的轉換問題。1842 年左右焦耳和迈耶尔发现热功当量关系，热力学第一定律得以确定。1850—1851 年克劳修斯和凱尔文提出热力学第二定律。十九世紀中叶自然科学的进步是很大的。恩格斯說^②，“……大約就在这个时

① 恩格斯，自然辯証法，人民出版社 1957 年版，248 頁。

② 同上，161 頁。

候，經驗的自然科学达到了如此的发展，并且获得了如此輝煌的成果，以致不但完全克服十八世紀机械論的片面性成为可能，而且自然科学本身也因为說明了自然界本身中所存在的各个研究部門（力学、物理学、生物学等等）之間的联系而由經驗科学变成了理論科学”。

十九世紀下半叶及二十世紀初期，現代冶金工业和化学工业已具雛型。轉爐和平爐炼鋼、电解制鋁都已成功。在欧洲（特别是德国）出現酸、碱、盐制备以及染料、医药、有机制备等方面的現代化的化学工业。生产的这种发展使物理化学在此时期也获得了大丰收。1869年門捷列夫发表了周期律，这在自然科学及哲学上都有重大意义。1861年布特列洛夫的化学結構理論使人們对物質的化学結構及化学价的本性得到正确的認識。1876年吉布斯确定了多相平衡的基本定律。1884年范特荷夫的稀溶液理論及1886年拉烏尔定律为理想溶液理論打下了基础。1887年阿伦尼烏斯提出电离学說。1887年呂查特理原理为化学平衡提供了一般性的規律。可以說，到十九世紀末，物理化学基础已經奠定。

二十世紀初放射性发现，科学家跳出經典物理学的圈子，开始了对微觀物体的研究。1900年普郎克創立量子論，1902年吉布斯的統計力学書出版。量子力学应用于化学使人們对分子、原子的結構及化学鍵的認識有所深入。

在热力学方面，第三定律也是本世紀初提出的（能斯特，1906）。

在电化学方面，苏联弗魯姆金院士及其学派在电极过程动力学方面的工作获得了丰硕的成果。强电解質理論方面有了德拜-尤格尔的理論，但不适用于浓溶液。关于在工业上有重要用途的高分子量电解質的电化学，現正开拓和发展。

庫尔納科夫及其学派在物理化学分析方面的工作和成就对化学工业和冶金工业以及与此有关的研究工作起着重大的作用。

化学动力学在本世紀得到較以前更多的注意。絕對反应速度理論 (M. 波兰尼, 1935; H. 爱林, 1935; 及其他人) 在原則上提供了从反应物質本身的一些基本性質来計算反应速度的方法。由于实验技术的改进、新技术 (如示踪原子) 的应用, 反应机构的研究也大有进境。鏈式反应、催化及与之密切相关的表面現象和吸附作用方面都进行了大量的工作, 特别是在苏联。

本世紀物理化学的发展有若干有利条件, 如上世紀奠定的基础、物理学上許多重大成就等。應該特別提出的是本世紀出現了社会主义国家, 这在人类历史上不但就政治上說是新的組織、新的力量, 就是在其他方面, 包括生产和科学技术, 也是新生的伟大力量。社会主义国家的生产和科学技术发展的速度和規模是资本主义国家所不能相比的。經過四十几年苏联在科学技术上便已赶上和正在超过美国, 其他社会主义国家也正在按原有基础和其他具体情况而迅速前进。物理化学的发展也是这样。

从这种形势可以預見物理化学在我国发展的前途。解放以前我国处于半封建半殖民地的状态, 物理化学和其他科学一样, 在我国不可能期望有什么发展。不过, 就在那种艰难困苦的环境里, 我国科学家还是作了一番努力, 还是有些成就。以物理化学來說, 也曾有相当数量的論文发表。

解放后, 科学在和迅速发展的生产相互推动下飞跃发展着。学校和科学研究机构迅速增多和扩大, 科学技术在有組織有計劃地前进。物理化学及有关的工作已取得若干成就, 例如, 分子結構的理論、多金屬矿石的綜合利用、某些合金的制备及研究等方面都有优異的成績。

大跃进的 1958 年中取得的成果是值得欢呼的。原子反应堆开始运轉, 水煤气合成汽油的产率 (催化的問題) 創造了世界纪录, 活性染料的神秘被揭开, 制出的品种跃居世界首位, 还有若干其他化工、冶金方面的成就。这些都和物理化学有关。我国物理化学发展的光輝灿烂的前途已展示在我們眼前。

科学的发展无论是过去或现在，在世界范围或在我国，并不常是一帆风顺的。这里有唯心主义和唯物主义的斗争。物理化学也一样，例如，布特列诺夫的化学结构理论是和化学结构的“类型论”、不可知论等唯心观点斗争的结果；热力学第二定律的脚跟后紧随着“热死论”的唯心梦魇。

1958年我国在大跃进中的若干事例也说明了这种斗争的尖锐，斗争是比较突出地以迷信、保守对思想解放、敢作敢为的形式表现出来，而实质上，58年的跃进就是党领导下辩证唯物主义的无产阶级思想对唯心主义的资产阶级思想的胜利。

科学工作者必须学习哲学，学习马列主义。学习物理化学同样也不能离开辩证唯物主义，这是很明显的了。

三、物理化学在国民经济中的作用

化学工业和与化学有关的工业（包括冶金）是国民经济中最重要的环节之一，而作为研究化学现象的一般规律的物理化学，对任何涉及化学过程的工作自然都有密切关系。物理化学从不同的化学现象和过程中抽出共同规律，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。

无论化学工业或冶金生产都必须考虑有关过程的必需的、最适宜的条件，计算可能的最大产量，制定生产流程。在这些工作中，都离不开物理化学。因为，它们总要涉及物态转变、化学平衡、反应速度等问题，而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。

酸、碱、盐工业向来被认为是标志着一个国家化学工业发展的水平。而这些工业也正是紧紧依靠物理化学而建立、改进和发展起来的。从反应的开始到产品的加工都伴有物理化学问题——需要催化剂否？什么温度和压力最适宜？在所选定条件下平衡的情况怎样（产量问题）？制造过程中和产品加工中还有蒸馏、浓

縮、抽取、結晶等过程。这些过程也涉及物理化学問題，需要物理化学的指导。

上述若干問題与物理化学的关系在石油工业中也极其显著。在这里相平衡、催化作用等問題特別重要。

随着生产和科学的发展以及人民生活的提高，有机合成工业在国民經济中的地位日愈重要，其中合成塑料的应用和发展是众所熟知的。在这里，正如在其他有机物的制备一样，分子结构及其与物質性能的关系的法則是个关键性的問題。苏联科学院院长A. H. 涅斯米揚諾夫指出，“关于这些法則的知識可以使我們有意識地、有目标地而不只是經驗地按着已知的工业情况来合成各种物質与材料”。而这种知識的获得也有賴于物理化学研究。

冶金过程处处都有物理-化学变化。从选矿到金屬的熔炼、精炼到鑄錠和加工，都会涉及物理化学問題。浮沫选矿涉及选矿葯剂的分子结构、表面現象等問題。焙烧、燒結、熔炼、精炼等过程中有氧化、还原、蒸发、溶解等等錯綜复杂的反应。浇鑄和加工过程中也不仅是发生單純的物理变化。水法冶金、电解制取和精炼等过程更不用說了。要解决与这些过程有关的物理-化学变化的方向、限度（平衡）、速度等問題，从而选择条件、确定工艺流程、控制反应、提高劳动生产率，就要用到物理化学。

冶金过程从作为一种技艺变为一門科学才是近几十年来的事。在这种转变中，可以毫不夸大地說，物理化学的应用是主要的關鍵。現在，冶金科学正日益密切地在物理和物理化学协助之下前进。

我国第二个五年計劃奋斗目标中提到，“尽快的掌握重要的尖端科学技术，在工业科学技术方面赶上世界上先进的国家”。在实现这个目标的工作中，物理化学自然也有其重要的任务。尖端科学技术和物理化学有密切联系。例如，火箭上天的問題固然离不开力学和电子学，但是，在寻找和制取火箭所需的高能燃料、耐高溫合金以及其他具有特定性能的材料这些工作里，就要