

中等专业学校教学用书

物理化学基础

鞍山钢铁学院主编



中国工业出版社

中等专业学校教学用书



物理化学基础

鞍山钢铁学院 主编

中国工业出版社

书中介绍了中等专业学校钢铁冶炼专业所需物理化学的基本知识。为了结合专业需要，在内容安排上适当地联系了有关冶金方面的例证和问题，既能保持本学科的科学系统性，又能在理论上为学习专业课作好准备。为了适合学生接受程度，在全书叙述上力求文字通俗易懂，说理深入浅出，减少繁琐的教学推导，着重物理意义的阐述。

本书适用于中等专业学校四年制钢铁冶金专业，亦可作为同专业三年制和热处理、铸造等专业的参考书，尚可供有关方面工作人员和初学物理化学的人员自学之用。

本书由冶金工业部教育司推荐作为中等专业学校教学用书。

物理化学基础

鞍山钢铁学院主编

*

中国工业出版社出版（北京修睦胡同10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

机工印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张 $8 \frac{1}{16}$ · 字数 212,000

1961年6月北京第一版·1961年7月北京第一次印刷

印数 0001—4030 · 定价(9-4)0.93元

统一书号: 15165·200(冶金-72)

目 录

緒論	7
§ 1 物理化学研究的对象	7
§ 2 物理化学的起源和发展概述	8
§ 3 物理化学的意义	11
§ 4 物理化学的研究方法	12
第一章 气体	16
§ 1 物态	16
§ 2 气体的一般性质——理想气体和真实气体	18
§ 3 理想气体的基本定律	20
§ 4 理想气体状态方程式	22
§ 5 气体克分子常数	24
§ 6 理想气体混合物中的分压	25
§ 7 理想气体性质的计算	29
§ 8 气体分子运动学說	32
§ 9 由气体分子运动学說所得的結論	34
第二章 液体	41
§ 1 基本概念	41
§ 2 液体的饱和蒸气压	42
§ 3 液体的临界现象和气体的液化	47
§ 4 表面張力	49
§ 5 潤湿現象和毛細現象	53
§ 6 液体的粘度	55
§ 7 斯托克定律和液体粘度的測定	58
§ 8 液体的粘性与表面張力在冶金中的作用	59
第三章 热力学第一定律	63
§ 1 緒言	63
§ 2 基本概念	64
§ 3 热力学第一定律	69

§ 4 热容量	72
§ 5 理想气体的膨胀作功	77
§ 6 热函	82
第四章 热化学	87
§ 1 緒言	87
§ 2 盖斯定律	89
§ 3 生成热	92
§ 4 燃烧热	94
§ 5 等压反应热和等容反应热	95
§ 6 反应热与温度的关系	97
§ 7 理論燃烧温度	103
第五章 热力学第二定律	107
§ 1 緒言	107
§ 2 过程自动进行的可能性、方向和限度	108
§ 3 自动过程、非自动过程和可逆过程	109
§ 4 热力学第二定律	111
§ 5 熵和熵变	112
§ 6 化学反应中的熵变	118
§ 7 等温等压位和等温等容位	120
§ 8 自由能和束縛能	124
§ 9 热力学重要函数之間的关系	124
§ 10 标准热力学表	125
第六章 化学平衡	128
§ 1 基本概念	128
§ 2 平衡常数	130
§ 3 化学反应等温方程式	135
§ 4 平衡常数的求法	137
§ 5 不同温度下的平衡常数	140
§ 6 多相平衡——分解压力	146
§ 7 外界条件对平衡的影响——呂·查德里原理	151
第七章 溶液	156
§ 1 基本概念	156

§ 2	溶液的組成	158
§ 3	气体溶于液体的溶液——亨利定律和气体平方根定律	162
§ 4	希洛夫分配定律	166
§ 5	理想溶液的蒸气压力——拉烏尔定律	169
§ 6	溶液蒸气压力的降低	172
§ 7	溶液的沸点升高和冰点下降	174
§ 8	渗透现象	178
§ 9	真实溶液的蒸气压力	182
§ 10	活度的概念	184
第八章 相律		187
§ 1	基本概念	187
§ 2	相律	191
§ 3	一成分系	194
§ 4	二成分系	197
第九章 电化学		204
§ 1	基本概念	204
§ 2	法拉第电解定律	205
§ 3	溶液的电导和电导率	208
§ 4	当量电导	210
§ 5	电导的测定	212
§ 6	原电池的电动势	213
§ 7	原电池电动势的测定	218
§ 8	标准电位	220
§ 9	浓差电池	224
§ 10	极化作用和分解电位	225
§ 11	金属的腐蚀及其防止	227
第十章 化学动力学		230
§ 1	反应速度	230
§ 2	浓度对反应速度的影响	232
§ 3	温度对反应速度的影响	233
§ 4	鏈鎖反应	239
§ 5	扩散速度	242

§ 6 吸附作用.....	246
§ 7 催化作用.....	248
§ 8 介安状态和新相生成.....	250
附表	254

緒 論

§1 物理化学研究的对象

物理化学是一門独立的科学，它利用物理学的原理和实验来研究化学现象的一般规律，对于与它有关联的（理論上的和应用上的）科学，起着极其巨大的作用。比方，冶金术和物理化学的关系就是极其密切的；冶金原理是在物理化学的基础上发展起来，然后从物理化学分出去的。物理化学课程的内容通常分为若干个基本部分。这些部分中的每一重要部分，又都包括了很多问题。这些基本部分规定了这门科学的研究方向，决定了它的研究对象。

1. 物质结构：包括原子结构和分子结构学说、物质聚集状态的理論，在这一部分里主要研究分子的形成；化学键的本性；分子内部结构以及气体、液体和固体（晶体）的结构和重要性质等。

2. 化学热力学：它是建立在热力学两个基本定律之上的，在这一部分里主要是根据热力学第一定律来研究各种化学变化过程中的热量結算和一般的能量結算的基本关系；計算放出或吸收的热量；确定外界条件改变时对上述情形的影响。并在第二定律的基础上决定某一过程向預定方向自动进行的可能性；同时确定平衡（包括单相和多相）的条件以及外界条件改变时平衡移动的情形。

3. 溶液理論：在这一部分里主要研究溶液的本质、溶液的内部结构、溶液的各种重要性质、溶液的物理性质与溶液中各成分的相对含量和化学性质之间的关系以及溶解度等问题。

4. 电化学：在这一部分里主要研究电解质溶液的某些特性、溶液的电导、电解过程、原电池的电动势以及金屬的腐蝕作用等问题。

5. 化学动力学：在这一部分里主要研究在单相介质和多相

介质中化学反应的速度，其中还包括催化作用。

至于表面现象和胶体性质的研究，则被分出来成为物理化学中的一个独立部门。

这种区分方法显然是有条件的，因为实际的过程常常是与各种现象联系在一起的。马克思主义的“各种现象普遍联系”的唯物辩证原理，也完全适用于物理化学现象的研究；而且总是我们要得到正确结论时所不可缺少的。

总之，广义地说来，物理化学主要地为化学生产解决两方面的問題：第一、某一化学反应是否可能进行？进行到什么程度为止？这是化学热力学的任务；第二、这一反应的速度如何？能否设法改变它的速度？这是化学热力学的任务。

§2 物理化学的起源和发展概述

科学起源于人类物质生活和物质生产上的需要。生产向化学这门科学提出要求：以最适当的方式来完成化学过程，即用最少的时间、劳动和适用而廉价的能量，获得最大产量的优良成品。这就是说，在产品制造过程中，要求又多、又快、又好、又省。在我们祖国的社会主义建设中，化学学科就更必需多快好省地满足与它有关的生产上的这种要求。

但是，满足上述要求的重要前提之一，在于深入而全面地研究化学过程：不仅要研究化学现象，而且还要研究伴随这些化学现象同时发生的物理现象。然后，才有可能根据它们来调整整个化学工艺过程。这样，就必须应用物理学上的方法，来解决化学上的问题。把物理学的研究方法，引用到化学的领域里来，探讨化学变化的基本规律和原理，正是物理化学的题材。物理化学就是在生产的这种要求下，综合了物理学和化学，逐渐形成的一门独立的科学。

物理学和化学之间的界限，并不是很明显的，在物理学和化学之间，存在着一个广大的边界区域。正因为这样，才有可能产生某些特殊科学，如物理化学和化学物理等。顾名思义，物理化

学是建立在物理学和化学的基础之上的。在最初，物理学和化学两門科学的发展，多多少少是独立的，不相关联的。到了十八世紀中叶，由于生产上的需要，人們发觉有很多物理学上的发现，和化学有重要的关系，而且能够应用到化学中去。因此，就感到有一种必要，建立一門科学，专门从事于把物理学中的定律应用到化学现象中去的研究。在长时期由广大劳动人民在生产实践中所累积起来的知識，經過了很多科学家的努力，就形成了这門科学——物理化学或理論化学或化学原理。由于在各方面，如化学、物理学、冶金、地质、生物化学等方面的广泛应用，这門年轻的科学已經有了輝煌的成就。

应该指出：物理化学的創始者，是偉大的俄罗斯的学者罗蒙諾索夫。他在1752年左右，經過了充分地准备之后，开始在上世界上第一次讲授物理化学課程。

罗蒙諾索夫在物理化学上的研究是多种多样的：其中最重要的有罗蒙諾索夫定律，即物质和能量的总的不灭定律，热力学第一定律就是这一定律的特殊应用；他还根据自己的原子分子論观点，得到了有关热的本质的結論。他认为物体的冷热程度，决定于物体內部分子运动速度的大小；并且断定：热自动地由比較冷的物体傳遞到比較热的物体是不可能的，这就是热力学第二定律；除此之外，还有关于气态本性、溶液、有色玻璃的制造、磁器及冶金等的研究。

門捷列夫的周期律，对物理化学的发展，对于整个化学的发展，都是有重大意义的。周期律的普遍意义，首先就是：它使我們有可能根据相邻元素及其化合物的性质，来預測其他元素及其化合物的性质。这一点在冶金上也是有意义的。我們可以利用周期表推知某些金属的性质，来控制 and 解释冶金中的化学生产过程的发生。

門捷列夫以前的学者，研究各种元素及其化合物的性质时，全凭經驗的方法。正是周期律的发现，結束了这个时期。周期律系統地总结了它以前所累积的化学知識；又大大地推动了以后的

物理学和化学的发展。

周期律的发现，对于哲学，对于我们的世界观，更有其重大的意义。周期律是自然发展总规律——由量变到质变的规律的光辉证明。

周期律指明：各种化学元素在质的方面的特点，是由它的原子质量在量的方面的大小来决定的。原子量的增大，要引起元素性质的变化（即从一个元素过渡到另一个元素）。門捷列夫曾再三着重指出：这种变化，不是渐进的，而是跃进的。化学元素的性质与它们的原子量有关，这种辩证的特点，也在这里表现出来。恩格斯和斯大林对門捷列夫的这种杰出的劳动，都给了应有的评价。

此外，門捷列夫在物态和溶液方面，也有其很有意义的研究。

当然，还有许多其他国家的学者的工作，在物理化学各个部分的发展上，也都起了很大的作用。例如：吉布斯奠定了关于平衡的热力学理论，尤其是关于多相平衡的热力学理论基础；范特荷甫创立了稀溶液的理论，而且成功地研究了化学动力学和化学平衡；阿累义烏斯创立了电离学说；能斯特在化学动力学和电化学方面，也建立了十分重要的理论，等等。

科学由于人类生产上的需要而产生，也随着生产的发展而发展起来。它的发展也就反映了当时的生产水平。解放以前，由于封建主义、帝国主义和官僚资本主义的反动统治，工农业生产极端落后，因而近代科学在中国的发展，也远远落后于世界，特别是落后于苏联的先进科学水平。当时，国内科学研究条件很不好；物理化学的教学内容，也相当陈旧；并且也只有极少数的人，在物理化学方面，从事零星的科学研究。

然而，在解放之后，在党的正确领导下，工农业得到高速发展，向科学提出了许多迫切需要解决的问题，因而推动了科学研究工作的蓬勃发展，当然，也加速了物理化学的科学研究。十年以来，由于党的极端重视和亲切关怀，我国物理化学，在每一个重要领域中，都获得了一定程度的发展，无论在数量上或质量上，

都比以前达到了較高的水平。目前，在全国已經就物理化学的各个領域，建立了很好的實驗室；很多重要領域，也初步建立了很有成績的研究中心。这样，在我国物理化学的前面，就展开了极其寬广的道路。我們深信，在今后的一个极短的时期，祖国的物理化学，必将同其他科学一样，达到和超过世界先进水平。

§3 物理化学的意义

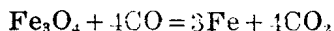
物理化学这门科学丰富了我們关于周圍物质世界的知識，并且它的推論，对于整个科学都是有普遍意义的。物理化学的實驗知識，物理化学的各种概括以及各个定律都可以用来指导我們如何去运用自然財富，如何改进我們的生产方法。因此，物理化学不仅是作为一门純理論的科学发展起来的；而且也是作为一门能促使許多不同的生产过程出現的应用科学发展起来的。实际生活一方面向物理化学提出要求，一方面又根据經驗，审查它的理論上的結論，丰富了物理化学的内容，并促使科学得到进一步的发展。从物理化学分出来許多部門，如化工原理、冶金原理、金屬腐蝕理論、农业化学，等等，都逐漸变成了应用科学中各个独立部門。我們还应该指出：几乎一切化学过程和化工設備的理論，都是实用的物理化学。

研究物理化学的目的，就是把物理学上的方法，应用到化学現象的研究上，并确立物质的物理性质和化学組成之間的关系。具备了这种知識，我們才有可能掌握生产中的物理化学过程。因此，对很多工程技术人員來說，物理化学是一门强有力的工具科学。物理化学的知識，使他們能了解化学过程的机构，因而可以有意識地控制这些过程，为这些过程选择最适当的操作条件。例子是很多的。我們知道：液体的飽和蒸气压力隨着溫度的变化而改变；液体混合物的組成和它的蒸气組成一般不同。这两个事实，就是分餾過程的理論基础。有了关于溶质溶解度的对比、溶解度与溫度的关系以及杂质对溶质溶解度的影响的知識，我們才可能更好地掌握物质的結晶过程。

物理化学对冶金的意义，也是显而易见的。冶金的实质，就是高温化学。一切冶金过程都是复杂的物理化学变化。因此，要深入研究冶金过程，就必须具备一定的物理化学基础知识。然而，钢铁生产，在以前只是一种不能用理论确证的艺术——手艺。由生铁再炼成钢，这一极其复杂的物理化学过程的技术，完全建立在经验上面。钢铁的生产，以物理化学为基础，从一种艺术过渡到科学操作，仅仅是最近二、三十年的事情。

物理化学中的化学热力学和化学平衡定律的观点，是解释炼铁、炼钢的冶金过程时，所不可缺少的理论依据。炼钢过程中的扩散脱氧，是分配定律的应用。在研究了气体在液体中的溶解度与压力之间的关系之后，我们就有了利用钢液沸腾和真空熔化除去液体金属中的气体的理论基础。

在炼铁过程中，铁的氧化物的还原，可以用一个总的方程式表示如下：



废气中含有大量的一氧化碳。在十九世纪中，人们以为 CO 之所以不能完全起还原作用，是由于炼铁炉太低，CO 和矿石接触的时间不够长的缘故。很早以前，英国的工程师们曾经耗用了大量的资金，建筑起高达三十公尺的炼铁炉。然而，废气中的 CO 的含量依然很高，并不减少。后来，物理化学解决了这个问题。原来这个反应是一个可逆反应，在炼铁炉中，不可能进行到底，废气中含有大量的 CO，是不可避免的；而且，废气中如果没有过剩的一氧化碳，则还原所得的产物，将再被二氧化碳所氧化。

§4 物理化学的研究方法

科学是有系统的知识。要使各种知识系统化起来，必须有一定的正确而严格的方法。

自然科学是在生产斗争中累积起来的知识。伟大的毛泽东同志在他的著名哲学论“实践论”中，教导我们：“马克思主义者认为人类的生产活动是最基本的实践活动，是决定其他一切活动

的东西。人的認識，主要地依賴于物质生产活动，逐漸地了解自然的現象、自然的性质、自然的規律性、人和自然的关系。”“認識从实践始，經過实践得到了理論的認識，还須再回到实践去。”“理性認識依賴于感性認識，感性認識有待于发展到理性認識，这就是辯証唯物論的認識論。”我們必須按照这种观点，来指导和进行科学研究。

和一般科学一样，物理化学是一門科学，因而一般的科学研究方法，也是适用研究物理化学。下面先討論研究物理化学的一般方法。

科学是建立在以实践作根据的事实上的。当在生产上，科学研究中，观察了和收集了很多事实之后，再加以整理、归纳和分析，就能在这些現象和事实中，找出其内在联系，建立概念，使用判断和推理的方法，得到結論，总結出一些基本規律，从而建立起各种定律。每一定律，都要能包括很多事实，而且把它們概括成簡明的形式。

然而，各种定律，只是实践証明的很多事实的簡述和縮写，只是說明自然現象是这样，而不能解釋为什么是这样。为了要解釋各种自然現象，科学家們于是就創立了很多假說。这些假說，不但要能解釋各种自然現象，而且要能預測在不同的条件下，同类事物所表現的行为。这些預示，如果和实践結果相符合，則所根据的假說就被普遍接受，最終就成为学說。

这些定律、假說和学說，虽然曾經引发过新的科学研究，开辟了新的生产途徑，或者解釋了和奠定了一些以前似乎沒有关联的事实。但是很明显，它們并不是絕對真理，不是不变的、永恒的。当新的事实和比較精确的数据已經得到这些理論在完成了它們在科学发展的进程中所必需起的作用之后，就被揚弃了。新的理論代替了它們。自然，无疑地随着科学的深入研究，随着科学的向前发展，我們也就愈进一步接近真理。

上述的方法，就是一般的科学方法。显然，科学方法主要地包括下面四个步驟，即（1）收集事实；（2）組織这些事实，

使它們系統化起来成为定律；（3）創立一些假說，来解釋这些事实和定律；（4）根据实践結果，比較那些由假說演繹出来的理論是否完整，是否和事实相符。这种由实践到理論，再回到实践的認識过程，是符合辯証唯物主义的認識論的。

这些事实和它們之間的关系，以及它們的解釋，不但要用文字叙述，图表表示，而且还要尽可能地用数学形式表示出来。数学是比其他任何东西都要簡明严密的語言，是科学研究强有力的工具。用数学形式表示出来这一特点，也是物理学、化学与其他科学如生物学、医药学等叙述科学不同的地方。

和其他科学比較，物理化学又有其独特的地方，因此，物理化学又有它的特殊研究方法。广义地說，物理化学的特殊研究方法有热力学方法和动力学方法。热力学方法的特点是：不需要物质結構的知識，以热力学第一定律、第二定律为基础，根据系統可以直接測定的性质，如溫度、压力、体积等，經過数学处理，得出的結論普遍而且可靠。但是，热力学的方法，不能单独完全地解决生产上和科学研究中的問題，还必须同时引用动力学的方法。动力学方法的特点是：需要物质結構的知識，引用統計理論和量子理論，得出結論。

这里要強調的是：化学和一切科学的理論，都是从无数的实践总结和提高得来的，并且理論的檢驗和发展，也都必須通过实践，因此，理論必須能密切地和实践相結合。脱离实践的理論是空洞的理論，沒有理論指导的实践是盲目的实践。而且应该指出，我們之所以重視理論，正是，而且仅仅是，因为它能指导实践。理論和实践的密切結合，是我們学习中和工作中最重要的方法之一。这个方法，我們应当在学习物理化学中很好的体会和掌握。

这里还要着重指出，我們不能仅仅把科学單純地只看做被动地去了解自然界和自然現象的工具，而应该更进一步地把它看做改造自然的武器，因此，我們学习科学是有目的的，不是为学科学而学科学。科学必須为生产服务，为祖国的社会主义建設而服务，为提高人民的生活水平而服务；并且，只有当科学服务于劳

动人民时，它才是进步的，才是属于人民的。

总之，“通过实践而发现真理，又通过实践而证实真理和发展真理。从感性认识而能动地发展到理性认识，又从理性认识而能动地指导革命实践，改造主观世界和客观世界。实践、认识、再实践、再认识，这种形式，循环往复以至无穷，而实践和认识之每一循环的内容，都比较地进到了高一级的程度。这就是辩证唯物论的全部认识论，这就是辩证唯物论的知行统一观”^①。

复 习 题

1. 什么是物理化学？它研究些什么？
2. 物理化学对冶金有什么意义？
3. 什么是一般科学方法？

① 毛泽东：实践论。毛泽东选集，第一卷第295页。

第一章 气 体

§1 物 态

从普通物理学和普通化学中，我們知道，一般而言，物质聚集的状态有三种，即气态、液态和固态，我們統称之为物态。物质三态外表上不同的特征是：气体既无一定的体积，也无一定的形状（随容器的容积和形状而异）；液体有一定的体积，却无一定的形状；而固体則有一定的体积和形状。必須注意：这三种物态的不同点，决定于物质的各个分子之間距离的大小和它們之間的吸引力和排斥力相互作用的程度。

气体分子之間的距离，比起它們的分子直徑来，是相当大的。因而分子之間相互作用的力，非常微弱，不足以影响分子的独立运动，所以气体有任意的体积和形状。

液体的分子之間的距离，已經很小了，分子之間的吸引力显著增加，各个分子于是失去彼此独立移动的可能。因此，在这种情形下，物体虽然比較容易改变形状，但却有力地反抗体积的改变——分子之間的距离已經很小，故压缩不易；分子之間的吸引力很大，故膨胀較难。这就是說，液体的体积，在通常的情况下，都能保持一定，不大容易改变。

一般而言，固体的分子間距离，比液体的还要小，分子之間的排斥力，急剧增加（分子之間的排斥力，只有在分子极端接近时，才变得显著），大到和它們的吸引力可以互相抗衡。在足够的低溫之下，这两种力相互作用的結果，使分子彼此之間，有一定相对的平衡位置。这就使物体的体积和形状改变起来更加困难了，因而固体保有一定的体积和形状，有較大的机械抵抗力和堅固性。

这就是物质三态的一般基本特点。

應該說明，这三种物态之間的差別，并不是常常很明显的。