

高等学校函授教材  
(兼作高等教育自学用书)

# 物理化学

中南矿冶学院物理化学教研室 李世丰 曾庆衡 编

上册

高等教育出版社

064  
45/1

高等学校函授教材  
(兼作高等教育自学用书)

# 物 理 化 学

## 上 册

中南矿冶学院物理化学教研室  
李世丰 曾庆衡 编

398266

064 45/1



C398266

FEA: 1.6

本书系根据教育部 1981 年审订的《高等工业学校物理化学函授教学大纲(草案)》编写的,适用于有色金属冶金、钢铁冶金、金属材料、选矿及矿产地质等专业用作函授教材,兼作高等教育自学用书,也可供有关专业学生和技术人员参考。

本书分上下两册出版。全书内容分为热力学基础,化学热力学,电化学,表面,胶体化学及化学动力学四个单元,共计 14 章。为了适应各专业的需要,标题上加有注号的内容可分别选用。为了兼顾自学要求,在有关章节增加了少量内容(用小号字排印),供读者酌情取舍。为了便于自学,各章节都有自学要求,每节有例题、思考题,章末有小结及习题。每单元末有阶段总结、复习参考提纲及测验作业题。

本书经审稿会议审稿,参加审稿的有北京钢铁学院(主审)程述式、罗经源,昆明工学院蒋莲芬,东北工学院刘灵清,重庆大学李昌箴等。

高等学校函授教材  
(兼作高等教育自学用书)

## 物 理 化 学

上 册

中南矿冶学院物理化学教研室

李世丰 曾庆衡 编

\*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京第二新华印刷厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 12.5 字数 300,000

1983 年 10 月第 1 版 1984 年 4 月第 1 次印刷

印数 00,001—6,500

书号 13010·0935 定价 1.45 元

## 编者的话

本书是根据教育部1981年12月在石家庄召开的高等学校函授教学工作会议审订的、适用于有色金属冶金、钢铁冶金、金属材料、选矿及矿产地质等专业的《高等工业学校物理化学函授教学大纲(草案)》编写而成。内容分为四个单元:(1)热力学基础单元,包括气体、热力学第一定律、热化学及热力学第二定律等四章;(2)化学热力学单元,包括溶液、化学平衡和相律及相图等三章;(3)电化学单元,包括电解质溶液、原电池的电动势及电极过程等三章;(4)表面、胶体化学及化学动力学单元,包括表面化学、胶体化学及化学动力学等三章。为了适应各专业的要求,书中有些内容标题的右上角注有[色]、[钢]、[材]、[选]及[地]字样者表示有色金属冶金、钢铁冶金、金属材料、选矿及矿产地质等专业分别要求的内容,没有加注的则为各专业共同要求的内容。此外为了照顾部分自学读者的要求,另行增加少量内容(用小字排印),读者可以根据具体情况,酌情取舍。全部不看小字排印的内容,也不致影响必读内容的学习。

为了便于自学,每章每节开始都有自学要求。每节末有例题及思考题,每章末有小结及习题,习题分必作题和加选题两部分(双线以下为加选题)。每单元末有阶段总结、复习参考提纲及测验作业题。

本书采用通常用的名词和符号,例如压强( $p$ )、温度( $T$ )、体积( $V$ )、热( $Q$ )、功( $W$ )、内能( $U$ )、焓( $H$ )、熵( $S$ )、自由能( $F$ )、自由焓( $G$ )、化学位( $\mu$ )等。各种物理量的单位一般用国际制(SI)单位,但

考虑到目前实际情况，仍保留某些容许暂用的单位，书末附有单位换算表。

本书由李世丰主编，曾庆衡副主编。上册各章及下册第九章电解质溶液、第十章原电池的电动势、第十一章电极过程由曾庆衡编写；第十二章表面化学、第十三章胶体化学由李世丰编写；第十四章化学动力学由张平民编写并参加全书讨论。

北京钢铁学院(主审)程述武和罗经源、昆明工学院蒋莲芬、东北工学院刘灵清、重庆大学李昌箴等同志参加了审稿会议，对本书进行了认真细致的审阅，提出了宝贵的修改意见。编者对参加审稿会的同志深表感谢。本书的编写得到中南矿冶学院函授部和化学系的热情支持，谨此致谢。

由于编者的水平有限，加之时间仓促，书中缺点及不当之处，在所难免，请批评指正。

编者

1983年7月于长沙岳麓山

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
§ 1-1 物理化学的任务和内容.....	1
§ 1-2 物理化学的研究方法.....	4
§ 1-3 物理化学对发展地质矿冶事业的作用.....	5
§ 1-4 物理化学的自学方法.....	6
<b>第二章 气体</b> .....	9
§ 2-1 描述气体的几种物理性质.....	9
§ 2-2 理想气体状态方程.....	11
§ 2-3 理想混合气体的分压定律.....	14
§ 2-4 实际气体.....	16
第二章小结.....	20
第二章习题.....	20
<b>第三章 热力学第一定律</b> .....	22
§ 3-1 引言.....	22
§ 3-2 热力学基本概念.....	24
§ 3-3 热和功.....	31
§ 3-4 热力学第一定律及内能.....	36
§ 3-5 可逆过程与最大功.....	40
§ 3-6 焓.....	48
§ 3-7 热容.....	52
§ 3-8 热力学第一定律对理想气体及相变过程的应用.....	58
第三章小结.....	66
第三章习题.....	68
<b>第四章 热化学</b> .....	70
§ 4-1 引言.....	70
§ 4-2 等容热效应与等压热效应.....	71

§ 4-3 热化学方程式与热效应的测定	73
§ 4-4 盖斯定律	76
§ 4-5 生成热和燃烧热	79
§ 4-6 热效应与温度的关系——基希霍夫定律	86
第四章小结	95
第四章习题	96
<b>第五章 热力学第二定律</b>	<b>98</b>
§ 5-1 引言	98
§ 5-2 热力学第二定律的几种表述	101
§ 5-3 卡诺循环	103
§ 5-4 过程的热温商和熵函数	107
§ 5-5 熵增原理	112
§ 5-6 过程熵变量的计算	115
§ 5-7 熵的统计意义	121
§ 5-8 自由能和自由焓	127
§ 5-9 等温过程的自由能和自由焓变量的计算	131
§ 5-10 平衡的热力学判据	137
§ 5-11 热力学函数之间的关系	139
§ 5-12 自由焓与温度的关系——吉布斯-亥姆霍兹方程	142
§ 5-13 克劳修斯-克拉佩龙方程	145
第五章小结	149
第五章习题	152
第一单元(热力学基础部分)阶段总结及复习参考提纲	154
第一次测验作业题	157
<b>第六章 溶液</b>	<b>159</b>
§ 6-1 溶液的概念及其组成的表示方法	159
§ 6-2 偏摩尔性质 <sup>[色, 期, 材]</sup>	163
§ 6-3 化学位	171
§ 6-4 气体的化学位	174
§ 6-5 稀溶液与其蒸气的平衡	176
§ 6-6 稀溶液的依数性质	182

§ 6-7 稀溶液的分配定律	192
§ 6-8 理想溶液	196
§ 6-9 实际溶液	200
§ 6-10 活度及活度系数 [色, 铜, 材]	204
§ 6-11 液气平衡图	215
第六章小结	220
第六章习题	222
<b>第七章 化学平衡</b>	<b>225</b>
§ 7-1 引言	225
§ 7-2 化学反应的平衡条件及平衡常数	226
§ 7-3 多相反应的化学平衡	234
§ 7-4 化学反应的等温方程	238
§ 7-5 反应的标准自由焓变量和物质的标准生成自由焓	242
§ 7-6 溶液中的化学平衡	247
§ 7-7 温度与反应的平衡常数及标准自由焓变量的关系	252
§ 7-8 热力学第三定律	261
§ 7-9 外界因素对平衡迁移的影响——勒夏特列原则	267
§ 7-10 化学反应平衡常数的计算	270
第七章小结	282
第七章习题	284
<b>第八章 相律及相图</b>	<b>289</b>
§ 8-1 引言	289
§ 8-2 相律	290
§ 8-3 单元系相图	299
§ 8-4 二元系相图概论	304
§ 8-5 简单共晶型(简单低共熔混合物型)二元系相图	310
§ 8-6 形成化合物的简单二元系相图	315
§ 8-7 形成固溶体的二元系相图 [色, 铜, 材, 地]	322
§ 8-8 液态部分互溶的二元系相图 [色, 铜, 材, 地]	329
§ 8-9 三元系相图一般介绍 [色, 铜, 材, 地]	334
§ 8-10 简单共晶型三元系相图 [色, 铜, 材, 地]	337



§ 8-11 生成化合物的三元系相图(投影图) <sup>[C, 铜, 材, 地]</sup> .....	348
第八章小结 .....	355
第八章习题 .....	357
第二单元(化学热力学部分)阶段总结及复习参考提纲 .....	359
第二次测验作业题 .....	361
附录 .....	362
I. 常用物理常数 .....	362
II. 常用单位换算及符号 .....	362
III. 能量换算表 .....	363
IV. 某些物质在 298.15 K 及 1 atm 下的热力学数据 .....	364
V. 某些物质的 $-(G_T^\circ - H_T^\circ)/T$ 及 $H_T^\circ - H_0^\circ$ 值 .....	384
VI. 水溶液中某些离子的热力学数据 .....	385
VII. 某些物质的熔点、熔化热, 沸点、蒸发热, 转变点及转变热 .....	387
上册习题答案 .....	388

# 第一章 绪 论

## § 1-1 物理化学的任务和内容

在自然界中，所有的物质都在不停地按一定的规律发生各种各样的变化。例如木柴在空气中燃烧，不仅会放出二氧化碳及水蒸气(化学反应)，而且还会放出大量的热及光(物理效应)。生石灰与水作用时，即变成熟石灰，同时放出大量的热。我们日常所用的干电池，当其工作时，不仅其内部发生电化学反应，同时有电流产生等等。总之任何化学反应的发生，会伴生着物理效应，或者说，引起体积的变化，或引起压力的变化，或产生热效应，或产生电效应与光效应等等。某些物理因素，例如热、光、电的作用等也可能影响化学反应的进行。人们利用物质间的化学变化和物理变化的相互联系及相互影响来定量或定性研究化学变化的规律，这门学科称为物理化学。

物理化学的任务不仅在于认识化学变化的规律，还在于运用这些规律来解决有关生产及科学研究工作中所提出的问题。一般说来物理化学所研究的问题可以归纳为以下三个方面：

1. 研究化学反应进行的条件、方向及限度——人们研究化学反应除了关心原料和产物的本质和数量之外，还应关心反应过程中热、功和能量转换的关系如何？在指定条件下反应能否自动进行？向什么方向进行？进行的限度如何？如何控制温度、压强及浓度

等条件来使化学反应向有利于生产的方向进行?怎样控制反应器在指定条件下运行?等等。这些问题的研究构成物理化学一分支——化学热力学。

2. 研究化学反应进行的速度及机理——化学反应的速度有多快?它们是怎样一步一步地进行(即机理)?当外界条件(如温度、压强、浓度及催化剂等)发生变化时,对反应速度有何影响?怎样控制主反应进行或抑制某些副反应进行?等等,这些问题的研究构成物理化学另一分支——化学动力学。

3. 研究物质结构及其与性质之间的关系——为了掌握化学变化的内在规律,须要研究物质的结构及其与物质性质的关系,同时由于近年来科学技术及工农业生产,特别是航天科学的迅速发展,不断要求具有特殊性能的材料,这些问题的研究,促进了物理化学又一个分支——物质结构(或结构化学)的构成和发展。

还有研究与电场有关的化学热力学、化学动力学及结构化学的问题,形成电化学;研究与相界面有关的化学热力学、化学动力学及结构化学的问题便形成胶体与表面化学。可见物理化学的内容相当广泛,一般有如上的分科。

近几十年来,由于科学技术飞速发展,促进物理化学的研究领域更加扩大,内容不断地加深和更新。所以就整个物理化学来说,内容极其丰富,但在本课程中,只讨论物理化学的基本内容。本着加强基础和联系实际的原则,根据教学大纲的要求并结合自学的特点,按下列各章介绍物理化学中最基本的内容:

1. 气体——讨论低压气体的经验定律,理想气体的性质,实际气体与理想气体的差别等问题;

2. 热力学第一定律——讨论热力学的基本概念,热、功、内能及能量平衡与守恒等问题;

3. 热化学——讨论化学反应(包括相变过程)的热效应及其受

温度等的影响；

4. 热力学第二定律——讨论自动过程及平衡体系的特点和判断准则，并用这些准则来判断与化学反应有关的过程在一定条件下自动进行的方向和限度，并涉及到各热力学函数的关系；

5. 溶液——讨论溶液体系和其组元的蒸汽压等性质以及它们受浓度等的影响；

6. 化学平衡——研究化学反应的平衡规律，其中包括化学平衡组成的计算和外界条件对平衡移动的影响，从而为确定化学反应的最大产量及反应进行的最佳条件提供理论依据；

7. 相律及相图——讨论相平衡的一般规律及单元系、二元系和某些三元系相图；

8. 电解质溶液——讨论电解质溶液的导电等有关问题；

9. 原电池的电动势——研究原电池的热力学，包括电动势及电极电位的理论与应用；

10. 电极过程——讨论不可逆电极，主要是电解池中电极过程动力学的基本规律；

11. 表面化学——讨论表面性质及其引起的表面现象等问题；

12. 胶体化学——讨论高度分散体系、特别是胶体的特性等问题；

13. 化学动力学——讨论化学反应的速度及机理等问题。

通常将上述第1至7章归于化学热力学，第8至10章归于电化学，第11至12章归于表面化学，第13章为化学动力学。至于结构化学则另立一门课程讨论。化学热力学中的统计热力学按大纲规定暂不讨论。

必须指出，以上划分是从便于讨论问题方面考虑得多一些，实际上各章内容是相互联系而又不可分割。例如研究电化学时，就

需要应用化学热力学、化学动力学、表面化学各方面的知识。理解这一点对于学习物理化学这门课程是很重要的。

## § 1-2 物理化学的研究方法

物理化学是自然科学中化学科学的一个分支，所以一般的科学研究方法对它来说是完全适用而且必须使用的。这种科学方法可以分为以下几步：首先是有计划有目的地做实验，观察与收集有关实验资料；其次是整理实验资料，总结出规律以描述观察与收集的客观事实（这种规律有的是准确的，有的只在某一范围内适用）；第三步是为了说明这些现象产生的原因，应根据实验资料，经过综合分析思考，提出假说（有时称为模型），然后根据所提假说或模型，说明有关现象；或者设计实验来验证假说，如果实验出现预计的现象，说明该假说是正确的；如果它被更多的客观事实所证实，则此假说就上升为理论。必须指出，理论也不会永恒不变的，随着实验技术水平的提高，以及人们对客观事物认识的范围不断扩大与深入，理论将在实践过程中经受检验，从而不断地得到发展、修正和提高。如果新发现的客观事实不能为原来提出的假设或理论所解释，则对它必须加以修正，使其不断完善。如果发现新的客观事实与原来的理论有很大的差别，必要时，则应建立新的理论代替旧的理论。

由于物理化学有其特殊的研究对象，所以还有它的特殊研究方法，一般分为热力学方法、统计学方法和量子力学方法。我们从宏观方法与微观方法两方面加以说明。

1. 宏观方法——一般热力学方法是宏观方法，它是以热力学第一和第二定律为基础，根据宏观热力学函数性质的变化来研究由大量质点所构成体系的变化规律的科学方法。它以物理学的原

理和实验方法为基础,用数学方法推证、演绎来进行研究。它不考虑体系内部的结构及过程的机理, 只从体系的开始状态与最终状态来研究体系的变化情况。因此热力学方法不能确定过程的速度和机理, 只能知道体系是否平衡或过程能否在指定条件下自动进行。

2. 微观方法——研究结构化学和化学动力学需要微观方法, 它从物质体系的内部质点(分子、原子、离子等)的组合情况, 结合统计学方法去认识物质运动的真实情况。此法根据观察的事实, 拟出模型, 由模型的特性和变化规律, 作出演绎、推理, 并进行数学处理, 提出假设或理论。例如气体分子运动理论、反应速度理论等都是这一方法的研究成果。

上述研究方法在讨论同一问题时, 应得出一致的结论, 因为客观规律不应因研究方法不同而改变。同时以上两种方法各有其特点和应用范围。它们相互联系而又相互补充。任何一种方法都不能处理所有问题。在本书中主要应用宏观方法, 有时也可能涉及微观方法。

### § 1-3 物理化学对发展地质矿冶事业的作用

根据专业的任务及物理化学课程的内容, 可以看出物理化学是地质、选矿、冶金、材料各类专业的一门重要基础理论课。

地质工作者认为, 应用化学原理讨论地质构造、岩石矿床及地球化学是一个极为重要的问题。已经证实, 用物理化学原理研究地质现象已取得较好的成效。

一般说来, 物理化学特别是表面化学的研究成果在较大的程度上将促进有用矿物精选的发展。浮选的起泡、捕收、矿化和絮凝作用等属于表面化学的研究对象。化学选矿的基本原理也离不开

物理化学。所以物理化学对选矿事业发展的重要意义是无可置疑的。

直到本世纪初期,冶金被称之为“技艺”,后来由于物理化学在冶金中的应用,才使冶金逐步形成一门独立的学科,除分成各种金属冶金学之外,还形成一门新的学科——冶金过程物理化学,并且得到迅速发展。所以物理化学对冶金科学的发展起着重要的作用。

材料科学对国民经济的发展起着非常重要的作用。有时,由于材料的限制,将影响某些工业及科学的发展。要发展金属材料科学,必须大力开展金属学、金属热处理、材料性能以及金属腐蚀与保护等方面的研究工作,而这些学科的理论基础之一正是物理化学,可见物理化学对于材料科学的发展亦起着极为重要的作用。

## § 1-4 物理化学的自学方法

学习物理化学,一方面可以加深对已学过的化学课的理解,扩大知识领域;另一方面可以学习分析问题及解决问题的思维方法,以逐步培养独立解决问题的能力。这些知识和能力是为进一步学习专业课程的基础,也是进一步研究专业理论和实践的基础之一。

学好物理化学课程的关键之一,在于初学者要有一个主动学习的志愿和良好的自学方法。下面提出几点供大家自学时参考:

1. 自学时首先要根据“物理化学函授教学大纲”的要求,系统地进行自学,对于重点及难点内容要精读,最后写出阅读笔记,其中可以包括本节主要内容,要解决什么问题?解决问题的途径是什么?根据什么理论和实践得出什么结论?它有什么用处等等。自己有何体会,有何疑难问题,在每章结束之后,应自拟提纲进行小结,然后与书上提纲对照,再作修改;密切相关的几章最好串起来自拟专题进行小结。这样既可以达到复习(找出主要内容)的目的,又

可以使各章的内容有机地联系起来。

2. 在自学过程中要特别注意基本概念(包括定义、原理或定律)的理解,对表示定律(或结论)的数学公式,需要弄清它的意义和条件。重要公式还要理解它的来龙去脉,从推导过程中掌握它的应用条件,并理解其物理意义。如果忽视定律公式的使用条件,认为其在任何条件下都是正确的,或者忘却其应用条件而无限制地外推,将会得出错误的结论。对于重要的公式一定要理解并记牢。对于一般公式只要求懂得它的意义及使用条件。

3. 在自学过程中,要勤于思考,要善于前后联系起来想问题,敢于反过来问问题。只有这样,才能达到牢固掌握与灵活应用的目的。但是,不要脱离给定的具体条件去泛泛地钻研某些状态函数的所谓“物理意义”。

4. 在自学过程中,要力争多做习题。因为做习题能训练与启发思维;能巩固与加深理解本课程中的基本概念;能促进灵活应用所学的知识,所以它是理论与实际相结合的重要环节之一。只有善于解题,才能善于将实际问题与理论结合起来,从而为解决生产和科学研究问题创造条件。在做习题时应注意,要在复习与搞清基本概念的基础上做题;要根据给定条件(即数据)去分析问题。要注意培养解题思路,这样才能收到事半功倍的效果。要自己思考问题,尽可能避免看习题解答,更不要去凑答案。在阅读书上的例题时,最好自己先想一想此题应如何做,再与解答对照。同时,还要善于总结解题方法(即什么类型的问题,用什么方法对付)等等。

5. 自学进度,一般可按每一学时阅读 1200—1400 字(版面字数)的速度作出自学进度安排。下面的自学学时分配表可供参考,一般可在表列各章学时数中按自己情况增减 1/5。



自学学时分配表

内 容	自学学时(包括思考题)				习 题			测验 作业 学时	备注
	有色	钢铁 材料	选矿	地质	有色 钢铁 材料	选矿	地质		
绪 论	2	2	2	2	/	/	/		±1
气 体	6	6	6	6	2	2	2	1	±2
热力学第一定律	20	20	20	14	6	6	4	3	±4
热 化 学	8	8	8	6	4	4	2	2	±2
热力学第二定律	30	30	30	20	7	7	4	6	±6
溶 液	26	26	22	12	5	3	2	4	±4
化 学 平 衡	26	26	22	12	8	6	4	4	±4
相律及相图	26	26	10	26	4	2	4	4	±4
电解质溶液	14	14	14	8	4	4	2	4	±3
原电池的电动势	16	16	16	16	4	4	4	4	±3
电 极 过 程	10	10	10	/	2	2	/	2	±2
表 面 化 学	16	24	40	6	2	6	/	/	±3
胶 体 化 学	10	2	10	6	/	2	/	4	±2
化 学 动 力 学	20	20	20	6	2	2	2	4	±4
共 计	230	230	230	140	50	50	30	42	