

高等学校教学用书

1/2

物理化学

东北工学院物理化学及冶金原理教研室编著



中国工业出版社

高等学校教学用书

1/2

物理化学

东北工学院物理化学及冶金原理教研室编著



中国工业出版社

本书根据冶金系学生的要求，阐述物理化学基本理论，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书。对鑄工和金相专业也适用。冶金系其他专业（压力加工，冶金炉，冶金工业企业及組織等）采用本书时，可在内容上作适当的选择和精簡。

本书也可作冶金工厂技术人员参考之用。

参加本书編著工作的有丁培墉、胡方华、刘灵清、陈肇友、梁英教、倪珪如、楊光芝、楊祖馨、高元成、钟和庆、王国斌、何巨楚、張联达、王炤銑等。

*

为了节约紙張，正文前作了一些变动，所以本书的頁碼是从5开始的。

物 理 化 学

东北工学院物理化学及冶金原理教研室編著

（根据冶金工业出版社紙型重印）

*

第一机械工业部教材編审委员会編輯（北京复兴門外三里河第一机械工业部）

中国工业出版社出版（北京佟麟閣路丙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

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印張 $11 \frac{3}{8}$ · 字数 300,000

1959年12月北京第一版

1961年6月北京新一版·1961年11月北京第三次印刷

印数 03,544—08,594 · 定价：1.30元

*

統一书号：15165·521（一机-83）

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. 盖斯定律	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. 平衡的实验测定方法	125
§ 11. 能斯特热定理, 热力学第三定律	130
§ 12. 绝对熵	131
§ 13. 熵法计算平衡常数	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	149
§ 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	168
§ 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. 电极电位	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—液界面張力	291
§ 4.	弯曲液面下的附加压力	293
§ 5.	微小顆粒的表面現象	295
§ 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.	电毛细管現象	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.	濃度对反应速度的影响	314
§ 4.	一級反应	316
§ 5.	二級反应	319
§ 6.	三級反应	321
§ 7.	复杂反应	321
§ 8.	反应級数的确定	325
§ 9.	由反应級数推测反应机构	327
§ 10.	溫度对反应速度的影响	330
§ 11.	活化能	332
§ 12.	气体反应的碰撞理論	333
§ 13.	絕對反应速度理論	336
§ 14.	鏈式反应	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
§ 24.	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。

本書是集体写作。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

第一章 气 体

在物質的三种聚集状态中，与液体、固体比較，气体的基本特征是：分子間距离很大，分子間作用力很小，每个分子可以自由而独立的运动。因此，气体可以充滿任何形状的容器，容易被压缩；温度和压力对其体积的变化影响很大。

这一章討論气体的一般物理性質。

§ 1. 气体的經驗定律

波义尔定律 (1662年) 一定量的气体，在一定温度下，其压力与体积成反比。即

$$PV = k_1 \quad (1-1)$$

式中 P 是压力， V 是体积，常数 k_1 仅决定于温度及气体的种类和质量，与压力、体积的大小无关。

气体的体积与压力的关系，可用双曲线来表示，同一曲线上各点的温度相同，称为等温线。当气体的温度不同时，这些曲线也不同。图 1-1 是某一定量气体在 T_1 和 T_2 时的等温线。

盖·吕萨克定律 (1802年) 一定量的气体，在压力不变时，其体积与绝对温度成正比。即

$$V = k_2 T \quad (1-2)$$

式中 T 为绝对温度，它与摄氏温度 t 的关系是

$$T = 273.1 + t$$

常数 k_2 的数值仅决定于气体的压力、质量和种类，与体积和温度无关。

若以 V ， T 为坐标作图，可得直线，同一直线上各点压力相等，称为等压线；不同直线，其压力不同，如图 1-2 中 $P_3 > P_2 > P_1$ ，因为在同一温度下，压力越小体积越大。

查理定律 一定量的气体，在体积不变时，其压力与绝对温度成正比。即

$$P = k_3 T \quad (1-3)$$

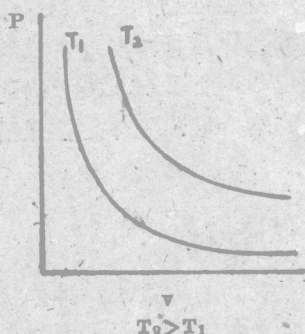


图 1-1 P-V 等温线

常数 k_3 只决定于气体的质量、体积和种类，而与压力、温度无关。

以 P 、 T 为坐标可以画出 P - T 等容线（如图 1-3）。

上述三定律是过去人们由实验中总结出来的。所以这些定律只能反映实验范围内的客观事实，如果在压力很大而温度又很低的条件下，则实际的数值和根据上述定律所求得的数值间会有很大的偏差，因此这些定律都有相当的局限性和一定的适用范围。

一般的讲，对任何物理定律，都不能脱离其实际内容而将其任意地推广，例如按盖·吕萨克定律， $T=0$ 时， $V=0$ 。这个错误的结论是由于不切实际的将该定律推广到极低温度造成的。事实上在温度远未达到绝对零度之前，所有的气体已经液化了。在这种过去未经验证过的低温范围内，气体的体积与温度间的关系，已完全不遵守盖·吕萨克定律（相当于图 1-2 中的虚线部

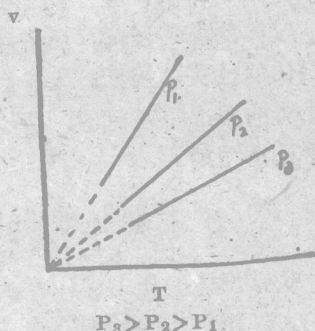


图 1-2 V-T 等压线

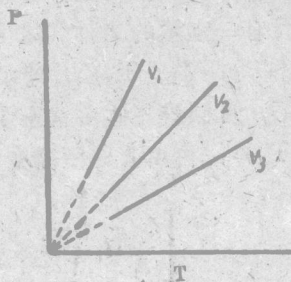


图 1-3 P-T 等容线

份)。

我們把完全遵守上述三个經驗定律的气体叫作理想气体。实际气体只能在一定范围内近似地遵守这些定律。在常压下很多实际气体如氮、氧、氢、氦等都是可以近似地看作是理想气体。

气体的温度越高，压力越低，即气体越稀薄时，其性质与理想气体的性质越接近。大多数冶金过程，都是在温度较高而压力不太大的情况下进行的，所以一般的讲，理想气体定律在冶金过程中是适用的。

§ 2. 理想气体状态方程式

联系气体的压力、体积及温度三者间的关系式，叫作状态方程式。理想气体的状态方程式可从波义尔定律、盖·吕萨克定律及著名的阿伏加德罗定律导出。

設有一定量的某种气体由状态 I (P_1, V_1, T_1) 轉变到状态 II (P_2, V_2, T_2)。为了找出气体在 I 和 II 两状态各变量间的关系，可假设气体由状态 I 經恒压变化到达中間状态 III (P_1, V_2, T_2)，再由 III 經恒温变化到状态 II。

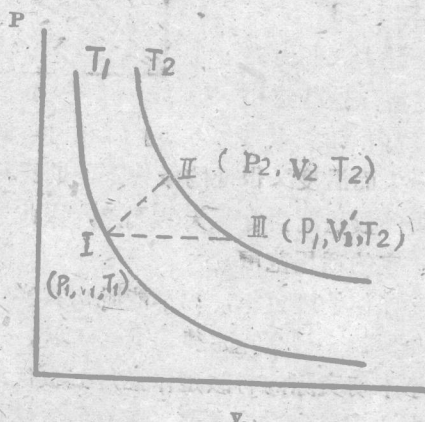


图 1-4 气体由状态 I (P_1, V_1, T_1) 到状态 II (P_2, V_2, T_2) 的 P—V—T 的关系

从状态 I 到状态 II 是恒压的变化 (压力 P_1 不变), 应遵守盖·吕萨克定律; 即

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V'_1}{T_2}$$

从状态 II 到状态 I 是恒温变化 (温度 T_2 不变), 所以按波义尔定律得

$$P_1 V'_1 = P_2 V_2$$

从上二式消去 V'_1 , 即得:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (1-4)$$

上式指出 I, II 两状态的 P, V, T 间的相互关系, 这个关系不仅适合于 I, II 两个状态, 还可推广到其它任何状态, 即

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_3 V_3}{T_3} = \dots = \frac{P_n V_n}{T_n}$$

或

$$\frac{PV}{T} = k \quad (1-5)$$

式中 k 是一个常数, 其值仅决定于气体的质量与种类, 而与气体的压力、温度和体积无关。

按阿伏加德罗定律, 在同温同压下, 任何气体一克分子所占的体积都相同。显然对一克分子的任一气体来说, 式 (1-5) 中的常数 k 都有相同的值, 而与气体性质无关。此常数称为通用气体常数, 并以 R 表之。于是式 (1-5) 在此成为

$$\frac{PV}{T} = R$$

或

$$PV = RT \quad (1-6)$$

式 (1-6) 是一克分子理想气体的状态方程式。对于 n 克分子的理想气体, 其状态方程式为

$$PV = nRT \quad (1-7)$$

上式是对任意質量都适用的理想气体状态方程式，称为克萊普朗——門捷列夫方程式。

对于質量为 g 克，分子量为 M 的气体，有如下的关系

$$PV = \frac{g}{M} RT \quad (1-8)$$

若已知 (1-8) 式中的 g ， P ， V 和 T ，則可求得气体的分子量 M 。威克多迈耶法求分子量即利用此原理。具体方法是：取一定量容易气化的液体，在一定溫度和压力下，使之气化，然后测得它的体积。这种方法在最初积累有关分子量的实验数据方面起了重大的作用。

气体常数 R 的单位和数值 已知标准状态 (1 气压, 273°K) 时，一克分子气体的体积为 22.41 升，代入式 (1-6) 就可以求出气体常数 R 。显然 R 的数值随所用的单位而不同。下面举出三种不同单位制中的 R 值。

P 用气压， V 用升/克分子，則

$$R = \frac{1 \times 22.41}{273.1} \frac{\text{升} \cdot \text{气压}}{\text{克分子} \cdot \text{度}} = 0.08205 \text{升} \cdot \text{气压} / \text{克分子} \cdot \text{度}$$

P 用巴， V 用毫升/克分子，則

$$R = \frac{76.00 \times 13.59 \times 980.7 \times 22.41 \times 10^3}{273.1} \frac{\text{巴} \cdot \text{厘米}^3}{\text{克分子} \cdot \text{度}} \\ = 8.314 \times 10^7 \text{尔格} / \text{克分子} \cdot \text{度} = 8.314 \text{焦耳} / \text{克分子} \cdot \text{度}$$

用卡来表示时 (1 卡 = 4.183 焦耳)，

$$R = 8.314 / 4.183 = 1.987 \text{卡} / \text{克分子} \cdot \text{度}.$$

例 1. 在溫度 21.5°C ，压力 741 毫米汞柱下，有 0.0845 克的乙醇蒸发，其蒸气的体积是 45.3 毫升，求乙醇的分子量。

$$M = \frac{gRT}{PV} = \frac{0.0845 \times 0.08205 \times 294.6}{\frac{741}{760} \times 0.0453} = 46.3$$

这里計算所得的分子量之值比实际值高，这是由于在此情况下乙醇蒸气并不完全遵守理想气体状态方程式的緣故。

§ 3. 道尔頓分压定律

根据道尔頓分压定律，理想气体混合物的总压等于各个气体分压的总和。所謂分压，就是各个气体在溫度不变时，单独占据混合物所占的全部体积时所具有的压力。这个定律可用数字式表示如下

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (1-9)$$

式中 P 为总压， p_1 ， p_2 ， p_3 分别为气体 1，气体 2，气体 3 的分压。道尔頓分压定律可用下列例子来说明。假定有三个体积为 1 升的容器。在第一个容器中装氢气，压力为 100 毫米汞柱；在第二个容器中装氧气，压力为 600 毫米汞柱；在第三个容器中装氮气，压力为 900 毫米汞柱。现将三种气体移置于体积为 1 升的同一容器中，則該容器內的总压力等于：

$$P = p_{H_2} + p_{O_2} + p_{N_2} = 100 + 600 + 900 = 1600 \text{ 毫米汞柱}$$

而混合物內每个組元的分压，則等于它們分置在各容器中所具有的压力，即仍分别为 100，600 和 900 毫米汞柱。

設有一种含組元 1, 2, 3... 各 n_1 ， n_2 ， n_3 克分子的气体混合物。如果在溫度 T 时混合物的体积为 V ，則根据上述关系，在混合物中的分压 p_1 ， p_2 ， p_3 必須适合下列关系式

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= \frac{n_1 RT}{V} \\ p_2 &= \frac{n_2 RT}{V} \\ p_3 &= \frac{n_3 RT}{V} \end{aligned} \right\} \quad (1-10)$$

因为总压 P 等于分压的总和，所以

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} \quad (1-11)$$

由此可知，理想气体的状态方程式既适用于个别气体，也适用于气体混合物。

以式 (1-11) 除式 (1-10)，消除同項，得

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \cdot P$$

$$p_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \cdot P$$

$$p_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \cdot P$$

比例項 $\frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}$ ， $\frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}$ ， $\frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}$ 是每个組元的克分子数与混合物的克分子数总和的比，称为克分子分数或分子分数，可以 N_1 ， N_2 ， N_3 来代表。因而

$$p_1 = N_1 P \quad p_2 = N_2 P \quad p_3 = N_3 P \quad (1-12)$$

式 (1-12) 可叙述如下：气体混合物中，任何組元的分压等于該組元在混合物中的分子分数与总压的乘积。

注：与分压定律相对应的还有阿末格分体积定律。即

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots$$

上式表示总体积等于气体混合物中各气体的分体积之和。 V 是理想气体混合物的压力为 P 时所具有的体积，而各分体积是指只有該种气体存在而其压力也是 P 时所具有的体积，用与前述分压定律时同样的方法可求得：

$$V_1 = N_1 V, \quad V_2 = N_2 V, \quad V_3 = N_3 V$$

或一般的写成：

$$V_i = N_i V \quad N_i = \frac{V_i}{V}$$

由上式我們得到如下結論：理想气体混合物中某組元的克分子分数等于其体积分数。

例 2. 干燥空气中各組元的百分含量如下 (体积百分数)：

氮 78.03%