



高等学校教学参考书

物理化学分析

陈运生编著

高等教育出版社

《物理化学分析》是一门根据物质体系的状态图和其它性质-平衡因素图来分析、判断体系中所发生的各种物理化学行为的科学。除广泛应用于盐业学、无机盐工艺学、冶金学、地质学、岩石学等方面外,近年来又在稀有元素化学、配合物化学和半导体等材料科学领域得到越来越多的应用。

本书共分二十三章,介绍了物理化学分析的基本原理和主要方法;概述了单元体系;对二元体系的状态图、性质-组成曲线以及状态图的热力学推导和计算方程作了描述;重点讨论了三元体系的状态图及其一些应用实例;对四元体系作了简单介绍。每章后均附有小结和习题,供读者复习和巩固本章基本内容的参考。

本书可作为理工科高等院校化学系师生的教学参考书,也可供其它高等院校化学、化工、地质、冶金等专业师生和有关专业科技工作者参考。

高等学校教学参考书

物理化学分析

陈运生 编著

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张19 字数 476 000

1987年12月第1版 1988年11月第1次印刷

印数00 001—2 880

ISBN 7-04-000090-3/O · 40

书号13010·01463 定价7.65元

前 言

物理化学分析是根据物质体系的化学图，即体系的状态图和其它性质-组成图，分析、判断体系中所发生的各种转变的科学，它是化学的一个分支，简称物化分析。物化分析的渊源，可以追溯到很远。人们在长期的生产实践和科学实验中，早就积累了大量的感性材料和理论知识，为物化分析的发生、发展提供了条件。即使从俄国学者库尔纳柯夫和热姆楚日内于1913年提出“物理化学分析”这个名词以来，也有七十多年的历史了。随着科学技术的进步，物化分析同样得到了相应的发展。物化分析中所用的性质越来越多，适用的范围也越来越广。除在人们早就熟知的领域：盐业学、无机盐工艺学、冶金学、地质学等继续发挥着重要的作用外，近几十年来，又被广泛地应用到半导体化学、稀有元素和分散元素的化学、单晶生长的技术和理论、放射化学以及铁电材料等特种材料的合成各个方面。

我国从本世纪五十年代中期开始在综合大学化学系开设物化分析选修课。相继出版了П.И.费多洛夫编，徐克敏译《物理化学分析》（高等教育出版社，1958）；П.С.巴格也夫良斯基著，王立惠、曾淑兰译《物理化学分析》（化学工业出版社，1960）；以及王继彰译В.Я.安诺索夫、С.А.波哥金编著的《物理化学分析基本原理》一、三册（科学技术出版社）等几部中文译本。往后就没有相应的中文著述出版了。为了满足教学的需要，我们编写了这本教材。

本书是以苏联科学出版社1976年出版的В.Я.Аносов, М.И.Озерова, Ю.Я.Фиалков的《Основы Физико-химичес-

кого Анализа》为蓝本写的，并参考了上述译著以及我们在教学中的体会做了较大的增删。为了便于自学，尽管读者可能在物理化学中对于单元体系和二元体系已有不少认识，本书仍以相当的篇幅叙述了这部分内容，这在教学时自然可作适当删略。三元体系是本书的重点，这不仅是因为读者在物理化学中对于三元体系的学习有限，而且也是进一步学习和处理更复杂体系的基础。书中对四元体系只作了简单介绍，讲述时可以根据实际情况进行取舍或完全删除。至于用其它性质-组成图对体系进行研究，书中仅在个别章节做了一般性的叙述，读者如有兴趣可以参阅В.Я. Аносов等人的著作。

参加本书讨论、修改、整理和誊清工作的有陈佩珩、姜相武、马晋华、郭志箴、唐宗薰、冉新权、龚政、张逢星等同志。西北大学化学系无机化学班的同学和化工系陈照霞同志描绘了插图。本书初稿在用作无机专门化教材时，曾得到了校内外老师和同学的许多有益的建议。北京大学化学系顾菡珍同志详细地审阅了初稿和二稿，提出了很多宝贵的修改意见。在编写过程中，还得到高等教育出版社的同志的鼓励、支持和帮助。编者在此对他们表示衷心的感谢。

由于编者水平所限，错误和不妥之处在所难免，恳切地希望得到读者的批评和指正，俾便进一步修改。

编 者

1985年4月于西北大学

目 录

第一章 绪论	1
1-1 物理化学分析的研究对象和任务	1
1-2 物理化学分析的特点和局限性	4
1-3 物理化学分析的应用范围	5
1-4 物理化学分析发展简史	6
1-5 主要文献	14
一、一般性文献	14
二、有关手册	15
小结	16
习题一	17
第二章 热力学平衡的理论基础	18
2-1 体系和状态	19
2-2 相、组分和自由度	22
2-3 相律	27
2-4 连续原理和相应原理	31
小结	33
习题二	34
第三章 单元体系	36
3-1 相律与单元体系	36
3-2 单元体系的状态图	37
3-3 克劳修斯-克莱柏龙(Clausius-Clapeyron)方程	38
3-4 蒸发曲线和升华曲线	39
3-5 熔化曲线 水型物质和硫型物质	42
3-6 三相点	44
3-7 相区 等温过程和等压过程	48
3-8 多晶构型 对变和单变 介稳状态	52

3-9 硫和磷的状态图	57
一、硫的状态图	58
二、磷的状态图	58
3-10 水在高压下的状态图	60
3-11 水的空间状态图	62
小结	64
习题三	65
第四章 二元体系 化学图的一般性质	68
4-1 组成的表示方法	68
4-2 分析浓度和真浓度	71
4-3 组成的图示法 杠杆规则	72
4-4 相律的应用	74
4-5 等温等压位的一般性质 根据等温等压位判断 体系中的相平衡	75
4-6 组成-性质图及其几何特性	81
4-7 换算成倒数性质时组成-性质曲线形状的改变	87
4-8 改变组成表示法时性质曲线形状的变化	93
4-9 形成不解离化合物时组成-性质图的形状	101
4-10 形成化合物时组成-性质曲线的类型 (假定性质 在两个二级体系中都是加合的)	109
小结	111
习题四	113
第五章 凝聚体系状态图的一般知识和制作	
体系状态图的主要方法	117
5-1 状态图的一般知识	117
5-2 热分析	118
一、目测变温法	118
二、时间-温度曲线法	119
三、差热分析	121
5-3 溶度法	123
5-4 微结构法	124
5-5 X 射线法	127

5-6 电学方法	127
5-7 折光率法	129
5-8 机械性质	130
一、硬度	130
1. 布氏硬度	130
2. 维氏硬度	131
3. 罗氏硬度	131
二、压延压	131
5-9 穆斯堡尔技术	132
小结	132
习题五	132
第六章 简单低共熔型的二元凝聚体系	134
6-1 从热力学推导体系的状态图	134
6-2 用实验方法作状态图 简单低共熔型二元凝聚体系的状态图	137
6-3 塔曼三角形	142
6-4 微结构	143
6-5 液相线的恒压方程	145
6-6 在恒温下压力对固、液相平衡的影响	150
6-7 状态图实例	151
一、铋-镉体系	151
二、铋-锌体系	151
三、AgBr-KBr体系	152
四、苡烯-甲基异硫代氰酸酯体系	152
小结	153
习题六	154
第七章 有多晶转变的二元凝聚体系的状态图	157
7-1 从热力学推导体系的状态图	157
7-2 根据实验数据作体系的状态图	163
7-3 状态图实例	165
一、KCl-K ₂ CrO ₄ 体系	165
二、CsCl-NaCl体系	165

三、樟脑-苯甲酸体系	165
小结	166
习题七	166
第八章 有化合物生成的二元凝聚体系的状态图	168
8-1 生成同成分熔化化合物的体系	168
8-2 化合物的分解	171
8-3 生成异成分熔化化合物的体系	173
8-4 形成吸热化合物的体系	177
8-5 化合物有多晶转变的体系	179
8-6 较复杂的状态图	181
8-7 状态图实例	181
一、 $\text{CaCl}_2\text{-RbCl}$ 体系 有同成分熔化化合物形成	181
二、 CsCl-CuCl 体系 有同成分熔化和异成分熔化化合物形成	181
小结	182
习题八	183
第九章 有固溶体生成的二元体系的状态图	186
9-1 从热力学推导体系的状态图	186
9-2 有连续固溶体生成的二元凝聚体系的状态图	194
9-3 有连续固溶体生成的二元体系的结晶过程和冷却曲线	199
9-4 状态图的曲线方程	202
9-5 非平衡结晶过程	204
9-6 生成有限固溶体的二元凝聚体系的状态图、 结晶过程和冷却曲线	207
9-7 状态图实例	214
一、铜-镍体系	214
二、右旋香芹(酮)肟($\text{d-C}_{10}\text{H}_{11}\text{NOH}$)-左旋香芹 (酮)肟($\text{l-C}_{10}\text{H}_{11}\text{NOH}$)体系	214
三、铋-锑体系	215
四、银-铂体系	216
五、铅-锡体系	217
小结	218
习题九	219

第十章 在固态下有变化发生的二元体系	222
10-1 固溶体溶度的改变	222
10-2 在固相区有化合物生成或分解	223
10-3 多晶转变	225
10-4 状态图实例	232
一、 CaSO_4 - SrSO_4 体系	232
二、铜-金体系	233
小结	233
习题十	234
第十一章 有化合物生成、化合物又能与组分生成固溶体的体系	237
11-1 道尔顿体	237
11-2 贝托莱体	241
小结	247
习题十一	248
第十二章 组分在液态下有限互溶的二元体系	251
12-1 二元液态体系的溶度	251
12-2 在液态和固态下都完全不互溶的二元凝聚体系的状态图	253
12-3 在液态下部分互溶、固态下完全不互溶的二元凝聚体系的状态图	254
12-4 有固溶体生成、在液态下又部分互溶的二元凝聚体系的状态图	257
12-5 化合物在熔化时分为两个液相的体系的状态图	260
12-6 状态图实例	262
一、铅-钠体系	262
二、锌-铅体系	263
三、三苯甲烷-间-苯二胺体系	263
四、镁-镍体系	264
小结	265
习题十二	265
第十三章 假(赝)二元凝聚体系	267

小结	272
习题十三	273
第十四章 二元体系的溶度图	274
14-1 溶度图只是溶度图的一种特殊情况	274
14-2 几种常见的溶度图	276
一、没有水合物生成, 溶质也没有多晶转变的体系	276
二、溶质有多晶转变的体系	278
三、有同成分熔化水合物形成的体系	279
四、有异成分熔化水合物形成的体系	282
五、有溶度减退现象的体系	284
小结	285
习题十四	285
第十五章 有气相参与的二元体系的状态图	288
15-1 只有气相和液相存在的体系	288
一、液态完全互溶的体系	288
1. 等温图 理想溶液 真实体系	288
2. 等压图	293
3. 温度-压力-组成图	296
二、液态部分互溶的体系	299
三、液态下完全不互溶的体系	303
15-2 只有气相和固相存在的体系	304
一、没有化学反应发生, 也不形成固溶体的两种挥发性固体所成的体系	304
二、有化合物形成的体系	306
三、固体组分能吸收气体组分形成固溶体的体系	309
15-3 气相、液相、固相都存在的体系	310
一、简单二元体系的空间状态图	311
二、有化合物生成的二元体系的空间状态图	319
小结	323
习题十五	324
第十六章 三元体系的一般介绍	327
16-1 三元体系组成的表示法	327
一、吉布斯等边三角形表示法(垂线法)	327

二、罗赛布姆等边三角形法（平行线法）.....	328
三、直角三角形法.....	333
四、以定量溶剂A中所加溶质B、C的量表示体系的组成.....	334
五、范林茵·范阿克玛杰法.....	334
16-2 三元体系的性质图及一般作图方法.....	335
16-3 相律与三元体系.....	339
小结.....	340
习题十六.....	340
第十七章 只结晶出纯组分的三元凝聚体系	342
17-1 组分间的一般关系.....	342
17-2 空间状态图和平面状态图.....	343
17-3 熔体的结晶过程和状态图中的固相面.....	347
17-4 空间状态图的结构.....	350
17-5 空间状态图的多温截面和等温截面.....	354
17-6 状态空间接触规则.....	366
17-7 简单低共熔型三元熔块的微结构.....	368
17-8 简单低共熔型三元体系的实例.....	368
17-9 组分之一有多晶转变的低共熔型三元体系.....	369
小结.....	373
习题十七.....	375
第十八章 有化合物形成，但没有固溶体存在的三元凝聚体系	376
同成分熔化化合物.....	376
18-1 状态图的结构.....	376
18-2 多温截面和等温截面.....	380
18-3 三角形副分法.....	383
异成分熔化化合物.....	386
18-4 在侧面上有一个异成分熔化化合物形成的体系的状态图.....	386
18-5 熔体的结晶过程.....	391
18-6 多温截面和等温截面.....	396
18-7 同成分过程与异成分过程的相互过渡.....	401
18-8 在两个侧面上各有一个异成分熔化化合物形成的体系.....	409

18-9	生成一个异成分熔化的三元化合物体系	412
18-10	状态图实例	417
一、	铅-锑-锡体系	417
二、	苯胺-异硫氰酸烯丙酯-乙酰苯胺体系	418
三、	KNO_3 - NaNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系	418
四、	SiO_2 - Al_2O_3 - MgO 体系	419
	小结	420
	习题十八	422
第十九章	有固溶体形成的三元凝聚体系	425
19-1	生成连续固溶体的三元体系	425
19-2	两个二元体系的组分在固态下完全互溶, 第三个二元体系部分互溶的三元体系	436
19-3	两个二元体系在固态下部分互溶, 第三个二元 体系连续互溶的三元体系	444
19-4	三个二元体系的组分在固态下都是部分互溶的 三元体系	455
	小结	464
	习题十九	465
第二十章	液态分层的三元凝聚体系	467
20-1	分层区只分布于一个组分的结晶面上	467
20-2	分层区跨在两个组分的结晶面上	473
20-3	三个液相互成平衡	480
20-4	状态图实例	481
一、	锌-铋-锡体系	481
二、	SiO_2 - Al_2O_3 - MgO 体系	481
三、	KNO_3 - H_2O - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 体系	482
	小结	482
	习题二十	483
第二十一章	三元体系的溶度图	485
21-1	只结晶出组分盐的体系	486
21-2	有水合物生成的体系	491
21-3	有复盐形成的体系	496

21-4	盐析和盐溶	501
21-5	确定液相和固相组成的方法	503
21-6	有固溶体形成的体系	507
21-7	三元水盐体系的溶度多温图	516
21-8	溶度图的应用实例	521
	一、NaCl 与 KCl 的分离	521
	二、 NH_4ClO_4 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的分离	523
	三、冷法分解光卤石	526
21-9	一种物质在两种混合溶剂中的溶度	527
	小结	528
	习题二十一	530
第二十二章	三元交互体系	535
22-1	交互体系的概念	535
22-2	三元交互体系组成的表示法	535
22-3	只结晶出几种简单盐的三元交互体系的空间 状态图和平面状态图	540
22-4	三元交互体系的稳定盐对	546
22-5	三元交互体系的实例	547
	一、Hg, Ag Cl, I 体系	547
	二、K, Tl Cl, SO_4 体系	548
	三、Na, Sr Cl, F 体系	549
	四、Cs, K Cl, SO_4 体系	549
	五、Li, K SO_4 , PO_3 体系	550
	六、K, Mg Cl, SO_4 体系	551
	小结	553
	习题二十二	554
第二十三章	四元体系的简单介绍	556
23-1	四元体系和相律	556
23-2	简单四元体系	557
	一、简单四元体系组成的表示法	557
	二、四面体图的投影	559
	三、只结晶出纯组分物质的四元凝聚体系的状态图及其投影	562

四、简单低共熔型四元体系的结晶过程.....	565
五、简单低共熔型四元体系的等温状态图.....	566
六、简单低共熔型四元体系的实例.....	569
1. 镉-铋-铅-锡体系.....	569
2. $K \parallel Cl, NO_3, SO_4-H_2O$ 体系.....	572
23-3 四元交互体系.....	572
一、组成的表示法.....	573
二、最简单的四元交互体系 $A, B \parallel X, Y-H_2O$ 的等温溶度图.....	576
三、等温蒸发过程.....	578
四、实例 $Na, NH_4 \parallel Cl, HCO_3-H_2O$ 体系.....	579
五、没有溶剂存在的四元交互体系.....	582
小结.....	583
习题二十三.....	584
人名索引.....	588

第一章 绪论

1-1 物理化学分析的研究对象和任务

物理化学分析简称物化分析^①，是普通化学或物理化学的一个分支。其目的是测定物质平衡体系的性质和组成间的关系，并以适当的方式把这种关系表示出来，再根据这种关系判断体系中所发生的物理化学行为。

表示平衡体系的性质与组成间的关系常用的方式有三种。

一、列表的方式。这是物理化学和材料手册中常用的方法。其优点是比较直观，知道了体系的组成，即可直接读出该组成体系的性质的大小。缺点是这样的表格，即使作得很大，应用起来也常需要内插。

二、解析的方式。解析的方法就是根据测得的实验数据，用适当的方法找到一种最能符合这些数据的解析方程，对于二元体系不考虑温度、压力的影响时，可以下式：

$$\varepsilon = \phi(x)$$

或
$$f(\varepsilon, x) = 0$$

把性质的值 ε 与组成 x 间的关系表示出来。

表1.1为298 K 时碘化镉在轻水-重水混合物中的溶度^②。

用最小二乘法处理实验数据，得出下列经验式：

$$S_x = 0.8593 - 0.3184x + 0.0226x^2$$

① 物化分析 (Физико-Химический Анализ) 不同于物理化学分析法 (Метод Физико-Химического Анализа)，后者就是仪器分析，这个名词常出现在俄文文献中。

② 张青莲，王克昌，《化学学报》，22,414 (1956)。

表 1.1 298 K 时碘化镉在 $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 混合物中的溶度

D_2O 的重量分数	$\text{gCdI}_2/\text{gH}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 混合物
x	S_x
0.9641	0.5724
0.8750	0.5988
0.6736	0.6557
0.5403	0.6935
0.3939	0.7380
0.3247	0.7589
0.2008	0.7940
0.0760	0.8346
0.0002	0.8606

S_x 的实验值对经验式的平均误差仅为 $\pm 0.12\%$ ，但实验误差估计约为 $\pm 0.25\%$ 。

由表中测得值与算得值之间的误差可以看出，这种解析方程可以很准。当然，由实验数据找出合适的解析方程需要作许多工作^①。但一经找出，就能概括地把组成与性质间的关系表示出来，知道了体系的组成，可以直接算出体系的性质值。因此，这是一种处理实验数据的较高级方法。但可惜的是，这些方程都是由经验得来的，不同的作者可以得到形式完全不同的方程。每一方程只能应用于一个固定的范围，外延的距离稍大就不可靠了。而且，并不是对所有的体系都能找到满意的解析方程。

要根据表格和解析这两种方法判断体系中所发生的物理化学行为都不够清晰、明确。

三、作图法。作图法就是用图形的方式把性质与组成间的关系表示出来。这样的图叫做组成-性质图。以二元体系甲苯-苯的沸点 t ($^{\circ}\text{C}$) 与液相和平衡气相中含苯的重量分数 x 和 y 间的关系为例。表 1.2 为实验测得的结果。以 t 为纵标，以 x 或 y 为横标

① 经验方程的找法有许多专著讨论，可参看冯师颜编著《误差理论与实验数据处理》，科学出版社（1964）。

作图,即得该体系的一个组成(x , y)-性质(沸点)图(图1.1)。

作图的方法不但可以明确地告诉我们体系的性质与组成间的关系,而且还可以清晰地说明体系中发生的各种物理化学行为。例如,图1.1就可以告诉我们在101.3 kPa 压力下,一定组成的混合物在什么温度下是液体,到什么温度开始沸腾,沸腾时得到的蒸气的组成是什么,热到什么温度又会全部变为蒸气等(见第十四章)。

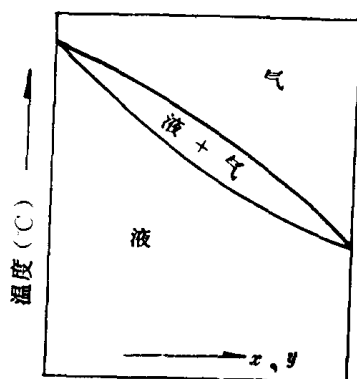


图 1.1 二元体系甲苯-苯在101.3 kPa 压力下的沸点-组成图 (x , y 依次为液相和平衡气相中含苯的重量分数)

表 1.2 体系甲苯-苯在101.3 kPa 压力下的沸点与液相组成和平衡气相组成的关系 (x 为液相中苯的重量分数, y 为平衡气相中苯的重量分数) ①

x	y	沸点/°C
0.000	0.000	110.6
0.100	0.206	109.2
0.200	0.372	102.2
0.400	0.621	95.3
0.600	0.792	89.4
0.800	0.912	84.4
0.900	0.960	82.2
1.000	1.000	80.1

其实,体系的性质绝不止沸点一种,每种性质也绝不只与体系的组成有关,而且与决定体系状态的其他因素,如压力、温度等都有关系。可以作组成-性质图,也可以作温度-性质、压力-

① 取自胡英,陈学让,吴树森,《物理化学》,上册, p187——188, 人民教育出版社 (1979)。