

中等专业学校教学用书

物理化学

冶金工业出版社

物理化学

物理化学

中等专业学校教学用书

物 理 化 学

罗 义 贤 编

冶金工业出版社

中等专业学校教学用书

物 理 化 学

罗义贤 编

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 11 1/4 字数 298 千字

1979年9月第一版 1979年9月第一次印刷

印数00,001~84,000册

统一书号: 15062·3477 定价1.20元

前 言

《物理化学》一书是根据冶金工业部制定的冶金中等专业学校冶金类专业教学计划编写的。本书可供炼钢、炼铁、轻冶、重冶、稀冶等专业作为教材使用，也可作为其他专业的参考书。

关于中等专业学校冶金类专业的《物理化学》课应该包括哪些内容，意见并不统一。一种意见认为在深度和广度两个方面都要注意分寸；另一种意见认为在广度上可适当宽一些，而在深度上不妨浅一点。编者认为，只要是符合教学计划要求的，专业所需要的内容均应编入。因此，这次编写不仅在内容上比以往有所加强，而且注意了对概念和原理的阐述和推导，作到由浅入深。

思考题和习题都有助于对内容的理解，学生应该毫无遗漏地掌握。

本书由长沙冶金工业学校罗义贤同志编写，习题部分由包头钢铁学校李彩香同志编写。本书初稿完成后，有关学校进行了讨论和审定，并提出了许多宝贵意见，在此表示诚恳的感谢。

编 者

一九七八年十二月

目 录

绪论	1
第一节 物理化学研究的对象和基本内容	1
第二节 物理化学在国民经济中的作用	1
第一章 理想气体定律	3
第一节 气体实验定律	3
第二节 理想气体状态方程	5
第三节 混合气体的分压定律	8
第二章 热力学第一定律	14
第一节 热力学研究的对象	14
第二节 几个基本概念	15
第三节 热力学第一定律	22
第四节 焓	25
第五节 热容	29
第六节 化学反应热效应	35
第七节 盖斯定律	37
第八节 生成热、燃烧热、溶解热和中和热	40
第九节 热效应与温度的关系	43
第三章 热力学第二定律	48
第一节 过程的方向和限度	48
第二节 热力学第二定律和熵	50
第三节 熵的计算公式	54
第四节 对“热死论”的批判	58
第五节 自由能及其计算	60
第四章 化学平衡	68
第一节 单相反应的平衡常数	68
第二节 多相反应的平衡常数和分解压	72
第三节 化学反应等温方程式	74

第四节	平衡常数与温度的关系	80
第五节	平衡常数的计算方法	84
第五章	溶液	94
第一节	溶液浓度的表示方法及其换算	94
第二节	拉乌尔定律	96
第三节	稀溶液的沸点	98
第四节	稀溶液的凝固点	102
第五节	亨利定律	105
第六节	分配定律	106
第七节	活度	109
第六章	相平衡	122
第一节	相律	122
第二节	单元系	126
第三节	二元系	134
第四节	三元系	166
第七章	电化学	187
第一节	电化学研究的对象和内容	187
第二节	电解质溶液的导电机构	188
第三节	法拉第定律	190
第四节	强电解质溶液理论	193
第五节	比电导及其与温度和浓度的关系	196
第六节	离子的迁移	202
第七节	原电池的电动势	210
第八节	电极电位及能斯特方程	215
第九节	电极的基本类型和标准电极	221
第十节	浓差电池	224
第十一节	扩散电位	226
第十二节	电解与极化	228
第十三节	电化腐蚀	237
第八章	表面现象	244
第一节	表面能与表面张力	244
第二节	润湿现象	248

第三节	介安状态	250
第四节	吸附	257
第九章	化学动力学	267
第一节	反应速度	267
第二节	浓度对反应速度的影响	268
第三节	温度对反应速度的影响	276
第四节	链反应和爆炸反应	281
第五节	多相反应	285
第六节	催化作用	290
附表 I	国际原子量表	294
附表 II	一些常用的物理化学常数和单位换算因数	295
附表 III	热力学数据	296
附表 IV	一些物质在不同温度下的相对焓 $H_T^\circ - H_{298}^\circ$	332
附表 V	某些物质在 298— $T^\circ\text{K}$ 范围内的平均热容	341
附表 VI	某些反应的标准自由能变化 (线性方程)	351

绪 论

第一节 物理化学研究的对象和基本内容

自然科学包括众多学科，例如力学、物理学、化学、生物学、地质学等等，每一学科都有其研究的对象和任务。由于各种事物和现象本来是有普遍联系的，所以各门学科虽然分工，但它们之间是相互联系，相互渗透的。并且这种联系和渗透是随着人们在科学试验和生产斗争中认识的深入而不断增加。

化学研究的对象是化学变化。但是，化学变化不是孤立的，它和物理因素有着密切的联系。温度的升高、压力的改变、光的照射、电场的作用等等物理变化都可能引起化学变化，或者影响着化学变化的进行。反过来，化学变化也常伴有或导致物理变化。物理化学便是应用物理学的原理和方法，研究有关化学现象和化学过程的一门科学。它的基本内容包括以下几个方面：

(1) 物态转变和化学反应中的平衡问题。这一部分称为化学热力学。

(2) 化学反应速度和机构问题。这一部分称为化学动力学。

(3) 物质存在的各种形式、内部结构、组成与性质间的联系等问题。这一部分称为物质结构。

这些基本问题是相互联系着的。为了研究的方便，又将其分成许多章节。结合各专业的要求，对各章节的内容又有所取舍。本书分为九章：理想气体定律、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、溶液、相平衡、电化学、表面现象、化学动力学等。

第二节 物理化学在国民经济中的作用

物理化学从不同的物理化学现象和过程中抽出其共同的规

律，总结成理论，反过来就可以用这些理论指导涉及物理化学过程的各种生产实践。物理化学的应用范围是非常广泛的，例如化学工业、冶金工业、石油工业、医药工业、农业、食品工业、建筑业、硅酸盐工业等等都离不开物理化学。

对于一个具体的生产过程，必须考虑有关过程最必须的和最适宜的条件，计算可能的最大产量，确定在一定条件下反应进行所需的时间等，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。

冶金过程都是和物理化学过程有关的，从选矿到金属的熔炼，从精炼到铸锭和加工，都涉及到物理化学问题。例如焙烧、烧结、熔炼和精炼等过程中包含有氧化、还原、蒸发和溶解等等物理化学的反应，浇铸和加工过程中伴随着物质结构方面的物理化学变化，湿法冶金和电解等过程就更不用说了。要解决与这些过程有关的物理化学变化的方向、限度和速度等问题，从而选择最好生产或试验条件，确定最佳工艺流程，控制反应，提高劳动生产率，都要用到物理化学。

现代科学技术和物理化学也有密切的关系，例如，航天和原子工程固然离不开力学和电子学，但是，在寻找和制造火箭所需的高能燃料、耐高温合金以及其他具有特定性能的材料这些工作里，就要涉及物理化学。

由此可见，物理化学的应用范围是十分广泛的。

第一章 理想气体定律

第一节 气体实验定律

气体之所以不同于液体或固体，是因为它的分子间的距离和分子间的作用力的大小与液体或固体不同。气体的分子间距离很大，分子间的作用力很小，每个分子可以自由而独立地运动。因此，气体可以充满任何形状的容器，容易被压缩，温度和压力对其体积的变化影响很大。

在冶金过程中，为了研究和制定最适宜的反应条件，经常要对气体的体积、质量、压力和温度进行计算，因此，要设法找出有关这四个物理量之间的定量关系。这些关系已被总结成一些实验定律，现分述如下：

气体的体积和压力的关系：当温度不变时，一定量气体的体积 V 与它的压力 P 成反比，即

$$V \propto \frac{1}{P}$$

若 K_1 为比例常数，将上式写成等式则得：

$$V = \frac{K_1}{P}$$

或

$$PV = K_1 \quad (1-1)$$

式中 K_1 的数值取决于温度及气体的种类和数量。这个关系式称为波义耳定律。

从式(1-1)可以看出，对于同一种气体，当它的量和温度不变时，气体从一个状态(P_1V_1)变到另一个状态(P_2V_2)时，应有下列关系存在：

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad (1-2)$$

例如，当 $P_2 = 2P_1$ 时，从上式可以看出 $V_2 = \frac{1}{2}V_1$ ，即一定量的气体，当温度不变时，若压力成倍增加，体积就成倍减小。

气体的体积和温度的关系：当压力不变时，一定量气体的体积 V 与它的绝对温度 T 成正比，即

$$V \propto T$$

若 K_2 为比例常数，将上式写成等式则得：

$$V = K_2 T \quad (1-3)$$

式中 T 为绝对温度，它与摄氏温度 t 的关系是：

$$T = 273.16 + t$$

常数 K_2 的数值仅决定于气体的压力、质量和种类，而与体积和温度无关。这个关系式称为给吕萨克定律。

显然，上式也可以表达成另外一种形式

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

即当气体的量与压力不变时，若绝对温度成倍升高，气体的体积也就成倍增加。

气体的压力和温度的关系：当体积不变时，一定量气体的压力 P 与其绝对温度 T 成正比，即

$$P \propto T$$

若 K_3 为比例常数，上式可写成：

$$P = K_3 T \quad (1-5)$$

常数 K_3 只决定于气体的质量、体积和种类，而与压力和温度无关。这个关系式称为查理定律。它也可以表示成下列形式：

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1-6)$$

气体的体积和克分子数的关系：在温度和压力一定的条件下，气体的体积与其中所含的克分子数成正比，即

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1-7)$$

这个关系式称为亚佛加德罗定律。如果 1 克分子气体的体积为 v ，则 n 克分子气体的体积为

$$V = nv \tag{1-8}$$

表 1-1 中列举了某些气体在 0°C 和 1 大气压时的克分子体积的数据。

表 1-1 某些气体在 0°C 和 1 大气压下的克分子体积

气 体	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃
v (升/克分子)	22.425	22.405	22.394	22.264	22.084

从表中数据可以看出，在 0°C 和 1 大气压的标准状态下，难液化的气体如 H_2 、 N_2 、 O_2 等的克分子体积都接近 22.4 升，只有易液化的气体如 CO_2 和 NH_3 等的克分子体积相差比较大些。

上述几个定律都是从实验中总结出来的，只是一些近似的规律，对于低压和高温的气体是适用的，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较大的偏差，因此这些定律都有相当的局限性和一定的适用范围。

第二节 理想气体状态方程

上面已经谈到，气体的分子间距离很大，分子间的作用力很小，而且气体分子本身所占的体积，远远小于气体的体积（即容器的体积）。在低压和较高温度的条件下，气体分子间的作用力和气体分子本身所占的体积，可以忽略不计，因而上述的几个实验定律都能近似地适合。当压力很大或者温度很低时，气体易于液化，这时气体分子间的相互作用力就比较显著，气体分子本身所占的体积也不能忽略不计，上述的几条实验定律就不再适用了。人们根据这些材料，通过科学的抽象和概括，提出了理想气体的概念，即完全符合上述几条实验定律的气体称为理想气体。显然，

一切真实气体只有在温度高、压力很低时才接近理想气体，压力越低就越接近，压力趋近于零时，二者就无限地接近起来。因此，理想气体的概念是一个抽象的概念，实际上并不存在。但是这个概念反映了实际气体在一定条件下的最一般的性质。

上述几条适用于理想气体的实验定律可以合并成一个方程式，叫做理想气体状态方程式。当温度不变时，一定量气体的体积与其压力成反比，即

$$V \propto \frac{1}{P}$$

压力一定时，一定量气体的体积与绝对温度成正比，即

$$V \propto T$$

在一定温度和一定压力下，气体的体积与其克分子数成正比，即

$$V \propto n$$

根据上述三条定律，得

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

如以 R 为比例常数，可写成等式，得

$$PV = nRT \quad (1-9)$$

这就是理想气体状态方程式。这个方程式把理想气体的体积、压力、温度和克分子数直接联系起来。显然，常数 R 的大小与 P 、 V 、 T 的数值以及气体的种类无关，所以称它为通用气体常数。

通用气体常数虽然不随气体种类和所取数量的改变而改变，但 PV 所采用的度量单位不同，它就具有不同的数值。常用的有下面三个数值：

(1) PV 以大气压·升为单位。已知 1 克分子气体在 273.16°K 和 1 大气压下的体积是 22.414 升，故

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ 大气压} \times 22.414 \text{ 升}}{1 \text{ 克分子} \times 273.16 \text{ 度}} = 0.082057 \frac{\text{大气压} \cdot \text{升}}{\text{克分子} \cdot \text{度}}$$

(2) PV 以焦耳为单位，由于 1 大气压 = 1.01325×10^6 达因/厘米²，1 升 = 1000 厘米³，故

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ 大气压} \times 22.414 \text{ 升}}{1 \text{ 克分子} \times 273.16 \text{ 度}} \\
 &= \frac{1.01325 \times 10^6 \text{ 达因/厘米}^2 \times 22414 \text{ 厘米}^3}{1 \text{ 克分子} \times 273.16 \text{ 度}} \\
 &= 8.3143 \times 10^7 \text{ 尔格/克分子} \cdot \text{度} \\
 &= 8.3143 \text{ 焦耳/克分子} \cdot \text{度}
 \end{aligned}$$

(3) PV 以卡为单位, 因为 $1 \text{ 卡} = 4.184 \text{ 焦耳}$, 所以

$$R = \frac{8.3143}{4.184} \text{ 卡/克分子} \cdot \text{度} = 1.9872 \text{ 卡/克分子} \cdot \text{度}$$

必须注意, 将 R 代入公式计算时, 要使 R 的单位与公式中其他各项的单位吻合。例如, 计算气体的压力或体积时, 选用 0.082057 最方便; 计算热效应时, 用 1.9872 这个数值就比较适宜; 要是求分子运动速度或动能等问题时, 那就可以选用 8.3143 这个数值了。

既然理想气体状态方程式是把气体的体积、压力、温度和克分子数四个量直接联系起来的方程式, 只要知道了其中的任意三个量, 就可以用此方程式来计算第四个量, 举例说明如下。

例1: 一台制氧机每小时能生产标准状态下的氧气 6000 立方米, 问每天能生产几吨氧气?

解: 此题已知 P 、 V 和 T , 故可求出 n 。而且因为 P 用大气压, V 用立方米, 可以化成升, 故知 R 应选用 0.082057 , 只用三位有效数字, 则为 0.0821 , 于是

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 6000 \times 1000}{0.0821 \times 273} = 2.68 \times 10^5 \text{ (克分子)}$$

故 $W = 2.68 \times 10^5 \times 32 \times 24 \times \frac{1}{1000} \times \frac{1}{1000} = 206 \text{ (吨)}$

即每天生产氧气 206 吨。

例2: 1 千瓦的碘钨灯的灯管的体积为 8.5 毫升, 里面充有氩气, 并封有 10^{-6} 克分子的碘, 设灯点燃时灯管内的平均温度为 400°C , 问当点燃时碘蒸气的压力有多大?

解：此题是已知 n 、 T 和 V ，故可求出 P 。今已知

$$n = 10^{-6} \text{ (克分子)}; \quad T = 400 + 273 = 673 (\text{°K});$$

$$V = \frac{8.5}{1000} = 0.0085 \text{ (升)}; \quad \text{故 } R \text{ 选用 } 0.0821.$$

$$\text{于是 } P = \frac{nRT}{V} = \frac{10^{-6} \times 0.0821 \times 673}{0.0085} = 6.5 \times 10^{-3} \text{ (大气压)}$$

若换算成毫米汞柱，则为 $6.5 \times 10^{-3} \times 760 = 4.94 \text{ (毫米汞柱)}$

第三节 混合气体的分压定律

在前一节中，研究了单一的气体的行为，并且提出了理想气体的概念，也总结出了理想气体状态方程式。在这个基础上，我们要对理想气体的概念及其状态方程式是否适用于气体混合物的问题进行研究。因为在日常生活和冶金生产中所遇到的气体，往往是几种气体的混合物。例如，空气中含有氮、氧、水蒸气和各种惰性气体，烟道废气中含有 CO_2 、 CO 、 O_2 、 N_2 和水蒸气等。下面我们就针对这个问题进行分析。

让我们先作这样一个实验。设有一个玻璃球，其体积为50毫升。其上装有压力表，可以读出其中气体的压力。先将玻璃球抽成真空，然后设法将0.5毫克分子的 N_2 加入玻璃球中，读得球内的压力为200毫米汞柱。于是将球中的 N_2 抽尽，然后加进0.75毫克分子的 O_2 ，这时读得压力为300毫米汞柱。如果将0.5毫克分子的 N_2 和0.75毫克分子的 O_2 同时加进玻璃球中，则最后读得的压力恰好为500毫米汞柱。结果表明，在恒定的温度下，当压力不是很高时，混合气体的总压力正好等于两种气体原先分别处于球中时的压力的总和，即

$$P_{\text{总}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} = 200 \text{ 毫米汞柱} + 300 \text{ 毫米汞柱} = 500 \text{ 毫米汞柱}$$

显然，此总压力是两种气体对器壁施加的压力的总结果。通过大量的实验测量，总结出如下规律：混合气体的总压力等于各组成气体的分压力之和。写成数学式则为

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots \quad (1-10)$$

这就是混合气体的分压定律，又称为道尔顿分压定律。

这里要特别注意分压力的含意。所谓分压力是指混合气体中的每一种气体单独地占有混合气体的体积时所施加于器壁的压力（温度不变）。

例1:今有20°C、3大气压的氧气1升和20°C、1.5大气压的氮气4升，将这两种气体同时装入3升的容器中，温度仍为20°C，试求此混合气体的总压。

解: 这个问题要先求出各个气体的分压力。因为温度不变，故可应用波义耳定律。即

$$3 \times 1 = p_{O_2} \times 3; \quad \text{故 } p_{O_2} = 1(\text{大气压})$$

$$1.5 \times 4 = p_{N_2} \times 3; \quad \text{故 } p_{N_2} = 2(\text{大气压})$$

于是总压力 $P = p_{O_2} + p_{N_2} = 1 + 2 = 3(\text{大气压})$

在常温常压下，混合气体可以看成是理想气体的混合物，即混合气体中各组分之间没有相互作用，此时，混合气体中每一种气体都分别遵守理想气体状态方程式，即这些气体的分压力分别为：

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

$$p_2 = \frac{n_2 RT}{V} \quad (1-11)$$

.....

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

于是总压力等于各分压力之和，即

$$\begin{aligned} P &= p_1 + p_2 + \cdots + p_i \\ &= \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \cdots + \frac{n_i RT}{V} \\ &= (n_1 + n_2 + \cdots + n_i) \frac{RT}{V} \end{aligned}$$