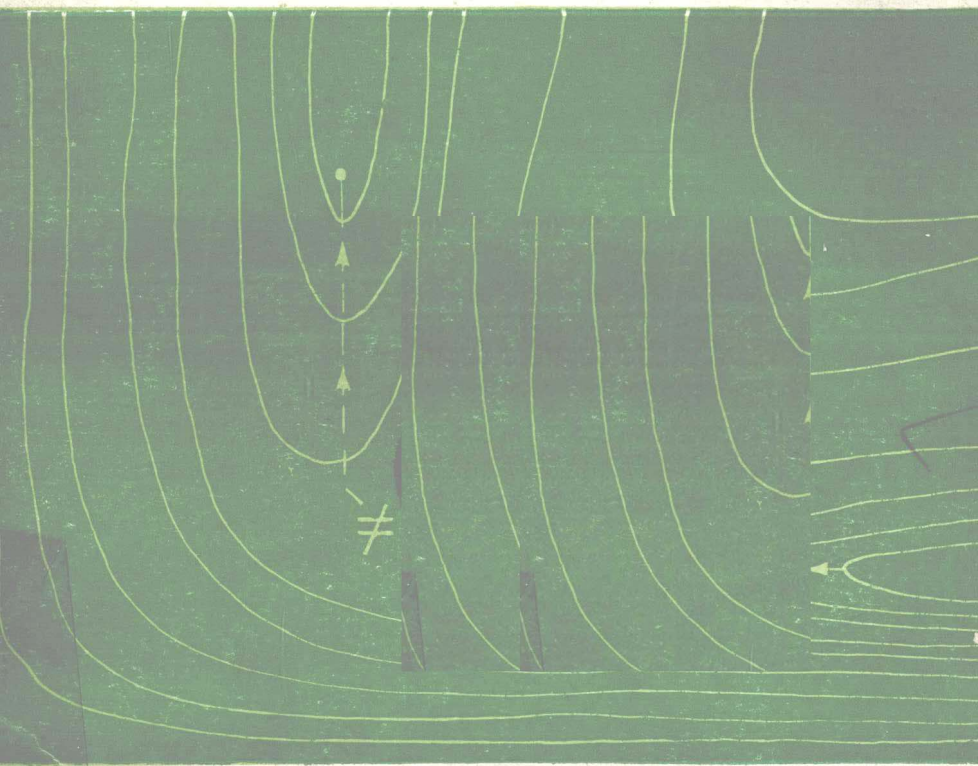


师范专科学校教材

物理化学

华南师范大学 江琳才 主编 (第二版)



高等教育出版社

内 容 简 介

本书是在1980年第一版的基础上,根据1982年审订的三年制师专《物理化学》教学大纲进行了补充和修改。全书共分十章:气体、热力学第一定律和热化学、热力学第二定律和化学平衡、化学动力学、溶液、相律和相图、电解质溶液、电池、电解、表面现象和胶体。

修订本保留了第一版的简明精练、通俗易懂的特点,每章均有学习要求、总结和思考题、习题附有答案,图表亦有增加,

本书供师范专科学校教学使用,也可供其他大专学校教学参考。

师范专科学校教材

物 理 化 学

(第二版)

华南师范大学 江琳才 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京市顺义县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 20.375 字数 490000

1980年5月第1版 1987年3月第2版 1988年3月第2次印刷

印数 9,141—14,150

ISBN 7-04-001372-Z/0.522

定价 3.60元

修订版前言

本书初版于1980年5月。这一次,编者依据1982年11月审定的三年制师专《物理化学》教学大纲,并在征集各有关院校使用第一版教材意见的基础上,进行了修订。

与初版本相比,修订本增写了气体和溶液两章,补充了表面现象的内容,并对其余各章作了适当的改编、增补或删减,习题量也有明显增加,全书从原来的八章扩增为十章。修订中,除注意保持初版本的特点外,着重加强基本概念和基础知识的讲述和练习,因而在广度和深度上,都有一定的扩充,以期能适应师专或其他同类大专学校进行物理化学教学的需要。

根据国家规定,本书使用以SI为基础的法定计量单位。但鉴于国内外的实际情况,对个别非法定计量单位也作了保留或介绍。如压力单位的大气压(atm、mmHg)。

修订本于1985年7月在广州审稿,得到参加会议的胡志彬教授(北京师范大学)、赵善成副教授(南京师范大学)、蒋栋成副教授(高等教育出版社)、林昆副教授(昆明工学院),以及湘潭师专、衡阳师专、宁德师专、抚州师专、西安师专、哈尔滨师专、韩山师专和广州教育学院等校代表的许多指导和帮助。另外,不少使用过初版教材的老师和同志,还热情地提供了许多宝贵意见。乘此机会,编者谨向所有这些同志表示十分真诚的谢忱。

修订工作是由江琳才、黄炳灯完成的。由于编者水平有限,修订本中还会有不当、乃至错误之处,敬请读者和使用本书的同志们给予指正。

编者

1985年10月

初版编者的话

本书是在我院化学系过去几年三年制学生使用的《物理化学》教材的基础上,根据教育部制订的师专教学计划修改而成的,教学时数约需 80 学时。在取材上,本书注意精选内容,并突出重点,侧重介绍最基本的原理和知识,也适当反映某些新成就。在叙述方法上,注意加强物理意义的阐述,适当删减数学推导和论证,并力图联系实际,多举例题,简明易懂。本书第 1、2、3 章是化学反应原理,即关于反应热效应、反应方向和限度、反应速度和机理的知识;第 4 章是相平衡原理;第 5、6、7 章是电化学原理;第 8 章是胶体化学原理。每章开头有学习要求,章末有总结、复习思考题和习题。个别打有星号的内容,供参考。

本书由江琳才主编,参加编写工作的有蒋雄、黄炳灯、插图由谭德隆绘制。

北京师范大学、南京师范学院、河北师范大学、海南师专、温州师专、哈尔滨师专、西安师专、云南省教育局、辽宁省教育局、以及其他兄弟院校的同志参加了审稿,提出许多宝贵意见;北京师范大学化学系胡志彬教授对编写工作曾给予多方面的指导,编者对此表示衷心感谢。限于我们的水平,本书还存在不少缺点、错误,期望同志们指正。

编者

一九七九年十二月

目 录

绪论	1
§ 0-1 物理化学的基本内容	1
§ 0-2 物理化学的研究方法	2
§ 0-3 物理量和单位	4
第一章 气体	6
§ 1-1 理想气体状态方程式	6
1. 气体经验定律	6
2. 理想气体状态方程式	7
3. 气体常数 R	9
§ 1-2 混合气体的分压定律	10
§ 1-3 实际气体	15
1. 实际气体对理想气体的偏差	15
2. 维利状态方程式	16
3. 范德华气体状态方程式	17
4. 实际气体的等温线	22
5. 范德华对比状态方程式	27
复习思考题	30
习题	31
第二章 热力学第一定律、热化学	33
§ 2-1 概述	33
1. 热力学的内容和方法	33
2. 几个基本概念	34
§ 2-2 热力学第一定律	41
1. 能量守恒和转化定律的发现	41
2. 内能	43
3. 功和热	44

4. 热力学第一定律的数学表示式	47
§ 2-3 焓	51
§ 2-4 热容	54
§ 2-5 热力学第一定律对理想气体的应用	55
1. 理想气体的内能和焓	55
2. 理想气体 C_p 和 C_v 之差	57
3. 理想气体绝热过程的膨胀功	58
§ 2-6 化学反应热效应	64
1. 反应进度	64
2. 化学反应热效应的意义及表示法	66
3. 热效应的种类及测定	70
4. Q_p 与 Q_v 的关系	73
§ 2-7 盖斯定律	75
§ 2-8 热效应的计算	77
1. 利用热化学方程式计算热效应	77
2. 从生成焓计算热效应	78
3. 从燃烧热计算热效应	80
4. 从键能计算热效应	83
5. 溶液中离子反应热效应的计算	86
§ 2-9 热效应与温度的关系	89
复习思考题	97
习题	98

第三章 热力学第二定律、化学平衡 102

§ 3-1 热力学第二定律、熵	103
1. 不可逆过程	103
2. 可逆过程和最大功	105
3. 熵	111
§ 3-2 功函和自由能	135
1. 功函	135
2. 自由能	138

3. 自由能的计算和过程的方向	138
§ 3-3 热力学基本关系式	149
1. 热力学函数间的关系	149
2. 热力学第一定律和第二定律的联合式	149
3. 麦克斯韦关系式	152
§ 3-4 化学势	154
1. 偏摩尔量	154
2. 化学势	158
3. 化学势在多相平衡中的应用	160
4. 化学势和化学反应方向	161
5. 理想气体的化学势	162
6. 真实气体的化学势	163
§ 3-5 化学平衡的意义及其表示法	164
1. 化学平衡的特征	164
2. 平衡常数的定义式	166
3. 平衡常数的各种表示法	169
4. 从平衡常数计算平衡组成	173
§ 3-6 化学反应等温方程式	177
1. 考虑等温等压下进行的理想气体反应	177
2. 对于稀溶液中的反应	179
§ 3-7 压力、惰气对化学平衡的影响	181
1. 压力对化学平衡的影响	181
2. 惰气对化学平衡的影响	183
§ 3-8 温度对化学平衡的影响	185
复习思考题	196
习题	199
第四章 化学动力学	204
§ 4-1 反应速率及其测定	205
1. 反应速率	205
2. 反应速率的测定	209
§ 4-2 浓度对反应速率的影响	211

1. 基元反应	211
2. 速率方程式	212
3. 反应级数和反应分子数	215
§ 4-3 具有简单级数的反应	218
1. 一级反应	218
2. 二级反应	224
3. 反应级数的确定	228
§ 4-4 复合反应	234
1. 对峙反应	234
2. 平行反应	236
3. 连串反应	238
§ 4-5 温度对反应速率的影响	240
1. 范特荷甫规则	241
2. 阿仑尼乌斯经验式	242
3. 活化能的解释	246
4. 活化能的估算	248
§ 4-6 反应速率理论	249
1. 碰撞理论	250
2. 过渡状态理论	258
§ 4-7 催化剂对反应速率的影响	267
1. 催化作用的特征	267
2. 均相催化作用	273
3. 多相催化作用、吸附	278
4. 酶催化作用	294
§ 4-8 链反应	298
1. 直链反应	299
2. 支链反应	302
§ 4-9 光化反应	305
1. 光化当量定律及量子效率	306
2. 光分解反应	309
3. 光合作用	311

4. 光聚合反应	314
5. 大气中的光化反应	315
6. 激光化学反应	316
复习思考题	319
习题	321
第五章 溶液	326
§ 5-1 拉乌尔定律和亨利定律	327
1. 拉乌尔定律	327
2. 亨利定律	329
§ 5-2 理想溶液	332
1. 理想溶液的定义	332
2. 理想溶液中物质的化学势	334
3. 理想溶液的通性	334
§ 5-3 稀溶液	337
1. 稀溶液溶剂和溶质的化学势	337
2. 稀溶液的依数性	339
§ 5-4 非理想溶液	345
1. 非理想溶液中各组分的化学势——活度的概念	345
2. 标准态	347
复习思考题	349
习题	349
第六章 相律和相图	351
§ 6-1 单组分体系	351
1. 水的相图	351
2. 克拉佩龙方程式及其应用	354
§ 6-2 相律	359
1. 相、组分、自由度	359
2. 相律的推导	362
§ 6-3 二组分双液体系	365
1. 完全互溶的双液系、精馏原理	365

2. 部分互溶的双液系	376
3. 互不相溶的双液系	381
§ 6-4 二组分固-液体系	383
1. 简单低共熔混合物	384
2. 生成化合物的二组分体系	389
3. 生成固溶体的二组分体系	392
复习思考题	396
习题	398
第七章 电解质溶液	402
§ 7-1 电解质溶液的电导	403
1. 溶液导电性能的表达法	403
2. 溶液导电性能的测定方法	406
§ 7-2 电导与离子的浓度	409
1. 电导率和浓度的关系	409
2. 摩尔电导和浓度的关系	410
§ 7-3 电导与离子的运动	412
1. 离子独立移动定律、弱电解质 Λ_m^∞ 的求法	412
2. 离子电导与离子淌度	414
3. 离子迁移数	418
§ 7-4 电导测定的应用	425
1. 弱电解质的电离度和电离常数的测定	425
2. 难溶盐类溶解度的测定	426
3. 电导滴定	427
§ 7-5 电解质溶液理论简介	428
1. 电离学说	428
2. 离子间相互作用的理论	249
3. 离子的水化作用	441
复习思考题	447
习题	448
第八章 电池	451
§ 8-1 电池及其表示法	451

§ 8-2 电池电动势的来源及电动势和浓度的关系.....454

1. 电池电动势的来源.....454

2. 电池电动势和溶液浓度的关系.....457

§ 8-3 电极电势及电极种类.....460

1. 电极电势.....460

2. 电极种类.....466

§ 8-4 电池电动势的测定及其计算.....470

1. 电动势的测定.....470

2. 标准电动势的测定.....472

3. 电动势的计算.....474

§ 8-5 电池电动势的应用.....477

1. 计算热力学函数 ΔG 、 ΔH 和 ΔS477

2. 计算平衡常数.....481

3. 测量溶液的 pH.....483

4. 电势滴定.....486

§ 8-6 化学电源.....487

1. 锌-锰干电池.....489

2. 铅蓄电池.....491

3. 银-锌蓄电池.....493

4. 扣式电池.....494

5. 燃料电池.....494

复习思考题.....498

习题.....500

第九章 电解.....504

§ 9-1 电解定律.....505

§ 9-2 分解电压.....507

§ 9-3 电解时的极化作用.....510

1. 极化现象的表示方法和过电位.....510

2. 极化的测定方法.....512

3. 极化现象产生的原因.....515

4. 影响电化学极化的因素.....	527
§ 9-4 电解反应的次序和析出电位.....	529
1. 离子的析出电位.....	530
2. 两种离子的共同析出.....	532
§ 9-5 电解的工业应用.....	534
1. 电解精炼.....	535
2. 电合成.....	535
3. 电镀.....	537
§ 9-6 金属腐蚀.....	540
1. 金属腐蚀的电化学原因.....	540
2. 腐蚀极化图.....	543
3. 影响腐蚀速度的因素.....	544
4. 金属保护.....	546
复习思考题.....	552
习题.....	553

第十章 表面现象和胶体.....555

§ 10-1 表面自由能和表面张力.....	556
§ 10-2 弯曲表面现象.....	560
1. 弯曲液面下的附加压力.....	560
2. 弯曲液面上的饱和蒸气压.....	562
§ 10-3 表面活性物质.....	565
1. 溶液表面的吸附现象.....	565
2. 表面活性物质的分类.....	569
3. 表面活性物质的基本性质.....	572
4. 表面活性物质的作用.....	575
§ 10-4 胶体概述.....	578
§ 10-5 溶胶的制备和净化.....	581
1. 溶胶的制备.....	581
2. 溶胶的净化.....	582
§ 10-6 胶体体系的光学性质.....	583

§ 10-7 胶体体系的动力学性质	585
1. 布朗运动与扩散	585
2. 沉降平衡	587
3. 沉降速度	588
§ 10-8 胶体体系的电学性质和稳定性	590
1. 电泳和电渗	591
2. 胶粒带电的原因	592
3. 胶团结构	594
4. 电动电位和溶胶的稳定性	596
5. 溶胶的聚沉	600
§ 10-9 高分子化合物溶液	604
§ 10-10 乳浊液	607
复习思考题	612
习题	613
附录	615
1. 国际单位制(SI)	615
2. 某些物理化学常数	617
3. 某些转换因子	618
4. 某些元素单质和化合物的热力学数据	618
5. 习题答案	626
6. 主要符号	632

绪 论

§0-1 物理化学的基本内容

化学反应常常伴随着物理效应，例如氢气和氧气化合成水的反应，会发热、发光、体积缩小等；相反，温度、压力、浓度、外界能源（如光能、电能、辐射能）等物理因素却又能影响化学反应，如温度升高可使爆鸣气爆炸。可见，化学变化和物理变化是互相关联和互相转化的。物理化学正是根据这一研究领域所具有的特点，运用物理学的理论和方法去研究化学变化的基本规律的一门科学。

一般来说，物理化学包括三方面的内容：第一是化学热力学，它研究化学反应进行时的能量转换关系、反应的方向和限度；第二是化学动力学，它研究化学反应速度和反应机理；第三是结构化学，它研究物质结构与性质的关系。这本书是简明教材，只介绍第一、二部分的最基本的原理和知识，它们是：

1. 化学反应原理，研究化学反应的热效应、方向、限度及其速度和反应机理。包括化学热力学和化学动力学的基础知识。
2. 溶液和相平衡，学习溶液、相律和相图的基础知识。
3. 电化学，讨论电能和化学能互相转变的规律及其应用，学习电解质溶液、电池和电解的知识。
4. 表面现象和胶体，介绍表面现象和胶体系统的特性。

物理化学的规律来自生产及科学实验的实践。反过来它又能指导实践，例如探寻新材料的合成途径、化工生产条件的选择、反应器的设计、生产过程的管理等。学好物理化学知识，可以更好地为祖国四个现代化的建设事业服务。

物理化学的内容和无机化学、有机化学、分析化学等课程有着

紧密的联系，一方面物理化学的学习和研究需要这些课程提供的基本知识和实验方法，另一方面，各种无机物及有机物的结构和性质，各种化学反应的研究，溶液和电化学反应理论，许多分析方法所依据的原理，都关及物理化学规律，都需要从物理化学的角度去进行分析和阐述，因此，这些课程正在相互贯通和相互渗透。学好物理化学会帮助我们加深对无机化学、有机化学、分析化学等课程的理解。

在中学化学教学中，有许多内容涉及物理化学，如物质结构、化学平衡、反应速度、氧化还原、溶液理论等。因此，学好物理化学将有助于中学化学教师加深对教材的理解，提高教学质量。

物理化学研究化学反应的一般规律，通过它的学习可以帮助我们理解辩证唯物主义的基本规律，学习化学运动的辩证法。与此同时，还可以学习如何应用逻辑方法去正确地思维，以更好地认识客观规律。

§0-2 物理化学的研究方法

生产实践和科学实验是物理化学理论的唯一来源。许多物理化学规律是从实验所得到的大量数据中总结出来的，物理化学的各种模型和假设是根据一定的现实原型提出来的，所有物理化学原理都需要在实践中受到检验和发展，因此，物理化学的研究方法最主要的就是实验的方法。

为了对客观现象进行广泛而又精确的观察和测量，物理化学采用的具体实验方法是多种多样的，除了常用的化学分析方法外，还广泛应用物理学方法，如热学（量热法）、光学（光谱、折射率、旋光度测量等）、电学（电位、电流、电导、电容的测量等）、磁学（磁化率、核磁共振的测量等）、以及压力、体积、密度的测量等。物理方

法的特点是在测定时一般都不会破坏化学反应体系本身，因而可以在化学反应进行的同时不断跟踪反应的变化和发展情况。

在收集到充分的实验数据以后，就要对它进行分析、综合、归纳、演绎、判断、推理，以抽象出规律性的东西来。在这方面，物理化学中采用的研究方法，大致又分两类。一类是宏观的归纳法，将大量数据进行分析、综合，从而造成概念和理论；由此得到的一般规律属于宏观理论。例如热力学的两大定律就是总结人类在地球上生活和长期实践的经验概括出来的。宏观理论比较严密、准确、可靠，在物理化学中占着重要地位，但它不能说明实验现象的微观内幕。为了从分子、原子、电子等微观粒子的水平上去认识现象的物理图景，就需要有微观理论，于是出现了另一类方法，即微观演绎法。人们根据已知的事实和知识，提出某种假想的模型，去模拟客观事物的结构和行为，由模型的特性和变化规律，作出演绎、推论，进行数学处理，提出假设或理论，由此得到的规律属于微观理论。例如气体分子运动论、强电解质溶液理论、反应速度理论等，都是用这种方法发展出来的。

以上两种方法是相互联系、相互补充的，没有对个别事物的认识，谈不上一般原理的总结，而没有一般原理的指导，也不可能深刻认识个别事物。现代科学的发展，使人们掌握了愈来愈先进的研究工具和方法，如电子显微镜、电子计算机、激光、X-射线分析、色谱、质谱、光电子能谱法等，使我们对物质微观世界的认识提高到了新水平，人们对许多宏观现象和规律，已开始有了微观本质的了解，宏观和微观的结合已成为现代物理化学发展的趋势。

学生在学习物理化学时要着重掌握基本概念和原理，注意问题提出的根据，解决问题的途径，所得结论的应用条件；要善于开动机器，勤于思考，多做练习，着重培养独立思考问题和解决问题的能力；每章学习开始时，要注意本章主要内容、学习要求，明确重

点,学习结束时,要注意归纳总结;要善于动手,做好实验,认真观察,写好实验报告,把理论和实践结合起来。

§ 0-3 物理量和单位

物理量的计量是由其量与标准数量间的比较而构成的,这一标准数量被称为单位。因此,任一物理量的计量应包含两部分:一为用来表明该物理量单位倍数的数值;二为单位本身,即物理量=数值 $\times$ 单位。当我们以一定关系组合物理量,构成某一方程式时,必须注意物理量的数值和单位两个方面。只有具有相同单位的同种量,才能进行加、减、等于等数学运算,这就是说,方程式中各项的量纲必须一致。

国际上对物理量的计量提出了统一的单位制,即国际单位制(SI,代表 Le Systeme International d' Unites),选定基本单位(见附录 1),并以其组合构成导出单位。当运算中选用国际单位制时,各物理量的单位可以互相协调,而不必在方程式中添加数字系数。

在物理化学学习中,经常应用压力和能量这两个物理量,故有必要对其单位作一说明。

压力的单位是 $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$, 又称帕斯卡(Pascal, 符号 Pa), $1\text{Pa}=1\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$, 它等于 1 N 的力作用在 1m^2 的面积上所产生的压力。考虑到当前国际文献数据的实际情况,本书在采用 Pa 为压力单位的同时,也采用另一压力单位,即大气压(atm), 1 atm 的压力在数值上等于气压计中 760 mm 高的汞柱所具有的压力,它们之间的关系是:

$$1\text{ atm}=101325\text{ N}\cdot\text{m}^{-2}=760\text{ mmHg}$$

能量的单位是焦耳(J),在数值上 1 J 为抵抗 1 N 的力而移动