

高等学校試用教科书



物理化学

WULI HUAXUE

上册

人民教育出版社高教用书编辑部组织选编

人民教育出版社

高等学校試用教材 4160064



物 理 化 学

WULI HUAXUE

上 册



人民教育出版社高教用书编辑部组织选编

人民教育出版社

本书是以張江樹等編的“物理化学及胶体化学”为基础，在1961年3月間，由天津大学、华南化工学院、华东化工学院、大连工学院、浙江大学、成都工学院和北京化工学院等校有关教师改編而成。

全书分上下两册出版。上册内容包括原子结构、物质的聚集状态、化学热力学基础、溶液及相平衡、化学平衡、统计热力学基础等六章，下册内容包括电化学、表面现象、化学动力学、催化作用、胶体化学等五章。物质结构部分加强了量子力学物理基础及分子物理性质，补充了晶体的空间结构基本知识，新添了统计热力学基础一章，化学动力学及催化作用有了较大的更新和加深。各章特别是化学热力学部分在联系实际的例题方面作了不少补充。

本书可作高等工业学校化工类专业“物理化学”课程的试用教科书，也可供其他有关专业师生参考。

簡装本說明

目前850×1168毫米規格紙張較少，本书暫以787×1092毫米規格紙張印刷，定价相应减少20%。希鑒諒。

物 理 化 学

上 册

人民教育出版社高教用书編輯部組織选編

人民教育出版社出版 高等学校化学系編輯部
北京宣武門內大街7號

(北京市书刊出版业营业許可証出字第2号)

北京新华印刷厂印装
新华书店科技发行所发行
各地新华书店經售

統一書号 13010·350 开本 787×1092 1/32 印張 11 1/2

字數 297,000 印數 00001—21,000 定价 (5) 40.85

1961年7月第1版 1961年7月北京第1次印刷

上册目录

緒論.....	1
§ 0-1 物理化学研究的对象和任务.....	1
§ 0-2 物理化学在国民经济中的作用.....	2
§ 0-3 物理化学的研究方法.....	5
§ 0-4 物理化学的发展.....	6
第一章 物質結構.....	9
(一) 原子結構.....	9
§ 1-1 原子結構理論发展的簡况.....	9
§ 1-2 量子力学基本方程——薛定諤方程.....	12
§ 1-3 薛定諤方程对氫原子結構的分析.....	15
§ 1-4 原子核外的电子排布.....	25
(二) 化学鍵理論基础.....	30
§ 1-5 分子的形成和鍵的类型.....	30
§ 1-6 共价鍵的量子力学理論.....	33
§ 1-7 共价鍵的属性.....	37
§ 1-8 杂化軌道理論.....	39
§ 1-9 鍵长和鍵能.....	44
* § 1-10 分子軌道法.....	47
§ 1-11 对“共振論”的批判.....	52
(三) 分子結構及物理性质.....	56
§ 1-12 分子的电学性质.....	56
§ 1-13 分子的磁学性质.....	68
§ 1-14 分子光譜.....	74
§ 1-15 光譜分析.....	98
§ 1-16 分子間力.....	96
第二章 物質的聚集状态.....	100
§ 2-1 緒言.....	100
(一) 气体.....	101
§ 2-2 低压下气体的压力、温度与体积的关系.....	101
§ 2-3 通用气体常数.....	108
§ 2-4 低压下气体混合物中的分压力.....	105

§ 2-5 中压和高压下气体的状态方程	106
§ 2-6 临界状态和临界参数	112
§ 2-7 范德华方程式和临界参变量	115
§ 2-8 对比状态方程式与对应状态定律	117
§ 2-9 压缩因子	118
§ 2-10 高压下的混合气体	122
习题	124

(二) 晶体 124

§ 2-11 晶体	124
§ 2-12 空间点阵和点阵平面	125
§ 2-13 伦琴射线对晶体的衍射作用	128
§ 2-14 晶体内部结构的类型	132
§ 2-15 晶体结构的一般规律	135
§ 2-16 离子晶体及离子半径	137
§ 2-17 共价键晶体	140
§ 2-18 分子晶体	142
§ 2-19 金属	143
§ 2-20 真实晶体	145
* § 2-21 晶格能	146
§ 2-22 晶体的热容	151
习题	154

(三) 液体 155

§ 2-23 液体的本性和结构	155
§ 2-24 液体的内压	157
§ 2-25 液体的粘度	157
§ 2-26 液体的饱和蒸气压	160
§ 2-27 无定形状态(玻璃体状态)	162
习题	163

第三章 化学热力学基础 164

(一) 热力学第一定律和热化学 164

§ 3-1 绪言	164
§ 3-2 可逆过程和最大功	166
§ 3-3 热力学第一定律	167
§ 3-4 热函	169
§ 3-5 热容	170
§ 3-6 热力学第一定律对理想气体的应用	172

§ 3-7 热力学第一定律对真实气体的应用	175
§ 3-8 热效应——盖斯定律	181
§ 3-9 化学反应热效应的计算——生成热和燃烧热	184
§ 3-10 热效应的经验计算法	188
* § 3-11 测量热效应的方法	190
§ 3-12 反应热效应与温度的关系, 基尔戈夫公式	191
§ 3-13 最高反应温度及火焰温度	198
习题	203
(二) 热力学第二定律	204
§ 3-14 绪言	204
§ 3-15 热力学第二定律的说法	208
§ 3-16 热力学第二定律的统计推导	209
§ 3-17 对于热死亡论的批判	215
§ 3-18 熵变化的计算	216
§ 3-19 熵与平衡	217
§ 3-20 等容位和等压位	220
§ 3-21 基本热力学函数的关系及计算	228
§ 3-22 偏微克分子数量	226
§ 3-23 化学位——判断相变化与化学变化的平衡准则	228
习题	232
第四章 溶液及相平衡	234
(一) 相律及单元系统相平衡	234
§ 4-1 绪言	234
§ 4-2 研究方法	234
§ 4-3 基本概念	235
§ 4-4 相律的推导和意义	238
§ 4-5 克拉普耶-克劳齐乌斯方程式(简称克-克方程式)	241
§ 4-6 相变热的经验规则	246
§ 4-7 相变热与温度关系	247
§ 4-8 相律在单元系统上的应用: 水、磷的状态图	248
习题	252
(二) 溶液	253
§ 4-9 绪言	253
§ 4-10 溶剂饱和蒸气压的下降——拉乌尔定律	254
§ 4-11 理想溶液	255
§ 4-12 实际溶液对理想溶液的偏差	257
§ 4-13 逸度及活度	258

§ 4-14 二元溶液的液相和气相组成	264
§ 4-15 二元溶液的蒸馏	267
§ 4-16 部分互溶液系的蒸气压和蒸馏图	271
§ 4-17 不互溶液系的饱和蒸气压; 蒸气蒸馏	273
§ 4-18 溶液的溶解度	275
§ 4-19 固体在液体中的溶解度	275
§ 4-20 部分互溶液体的溶解度	277
§ 4-21 气体在液体中的溶解度——亨利定律	279
§ 4-22 溶解热	281
习题	282
(三) 凝聚系统的相平衡	284
§ 4-23 热分析与制成——熔点图	285
§ 4-24 水盐二元系统相图	288
§ 4-25 形成化合物的二元凝聚系统	292
§ 4-26 形成固态溶液的三元系统	296
§ 4-27 二元部分互溶的固态溶液, 区域熔炼提纯	298
§ 4-28 分配定律, 从溶液中的提取过程	300
§ 4-29 三元系统组成的图解表示法	302
§ 4-30 形成一对部分互溶的三元系统相图	303
§ 4-31 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ 系统的等温截面图	305
§ 4-32 三元混合物的组成在直角坐标轴上的表示法	307
* § 4-33 具有三元最低共熔点的三元系统(立体图)	309
第五章 化学平衡	318
§ 5-1 绪言	318
§ 5-2 化学反应的平衡常数与等温方程式	314
§ 5-3 K_p, K_c, K_n, K_f 和 K_a	316
§ 5-4 多相化学平衡	318
§ 5-5 平衡常数的测定	319
§ 5-6 平衡组成的计算	321
§ 5-7 平衡常数与温度的关系——温度对化学平衡的影响	326
§ 5-8 其他各种因素(反应物比例, 惰性气体, 压力)对化学平衡及平衡产率的影响	331
§ 5-9 化学反应的标准等压位变化	336
§ 5-10 热力学第三定律	338
§ 5-11 化学反应平衡常数的算法	344
* § 5-12 复杂反应平衡的计算	349
习题	352

*第六章 統計热力学基础	354
§ 6-1 緒言	354
§ 6-2 相空間与热力学几率	354
§ 6-3 玻尔茨曼能量分布	356
§ 6-4 配分函数	360
§ 6-5 配分函数与热力学性质間的关系	361
§ 6-6 配分函数的計算	363
§ 6-7 配分函数与平衡常数	368
习题	370

緒 論

§0-1 物理化学研究的对象和任务

物理化学研究的对象是物质的化学变化和物理变化，并从它们的相互联系和相互转化中找出其规律。化学变化与物理变化有着不可分割的联系，在所有的化学变化中都伴有物理变化，如热效应，电效应，光效应和体积的改变等等。同时，温度、压力、浓度的改变、光的照射、电场、超声场等物理因素的作用都可能引起化学变化，或影响化学变化的进行。另一方面，分子的组成、分子中电子的运动、分子的转动、振动等微观物理运动形态则直接决定了物质的性质及化学反应能力。

由此可见，物质的这两种运动形态——物理变化和化学变化，是既有区别、又有联系、相互交错和相互影响的。早在十八世纪，人们已经在实践过程中注意到这种相互联系现象，并且逐步加以总结，形成一门独立的科学叫物理化学。

化学工业以及有关工业部门的发展，要求不断提高生产水平，这就需要对化学过程作全面深入的研究，从平衡与速度两方面探讨其规律。例如研究适宜的反应条件，以得到最高的产量，并且要研究为获得某一定产品的产量所需的时间。另外，在化学研究及化工生产中，我们还经常碰到象蒸发、结晶、升华、浓缩、稀释、萃取、吸附等物态变化过程，它们是属于物理变化的范畴，但在化学过程中，却具有实际意义，一方面物态变化与化学变化同为分子运动的结果，具有相似的规律。另一方面，物态变化是化工生产中不可缺少的单元操作。因此我们不但要研究化学变化，同时要研究物态变化的平衡与速度的普遍规律。

物理化学的研究对象与任务决定了这门学科的内容，其基本内容大致可分为以下几个方面：

1. 物質的結構與聚集狀態: 物質結構主要研究原子和分子的各种微觀運動形態, 內部結構及其性質之間的連系。聚集狀態則研究物質在氣態、液態及固態時的結構以及一些重要的物理性質。

2. 化學熱力學: 包括熱力學第一定律及第二定律、多相平衡、化學平衡與電化學。它主要从熱力學两个基本定律出發, 來研究熱量平衡, 相平衡和化學平衡等問題, 以及溫度、壓力、電場等對它們的影響。統計熱力學則是用統計的方法研究大量質點組成的系統的運動形態。

3. 化學動力學(包括催化作用): 研究各种物理因素及物質結構對化學變化、物態變化的速度的影響, 並探討反應的機理。催化作用也屬於化學動力學的研究範圍, 但因它是影響許多化學工業生產的重要因素, 故另列專門章節介紹。

4. 膠體化學(包括表面現象): 是研究與分散度有關的一類物態變化, 這部分還包括高分子化合物溶液。

應當指出, 物理化學的各个部分虽然各有特点, 但它們又是不可分割而有內在聯繫的整體。因為實際過程的處理往往不是孤立的應用某一部分, 而是同時包括几个方面。例如化學肥料的生产, 我們不但要研究合成氨反應在各种條件下的可能性、方向和平衡問題, 要研究如何控制反應條件, 選擇合適的催化劑等, 以保證反應有合理的速度的問題; 我們同時還要研究如何从空氣中分离氮氣以取得原料, 如何使反應產品(象硫酸銨)得到良好結晶的物態變化。對於這些問題的探討, 不僅要利用某些宏觀規律作指導, 還應深入一步从微觀角度來研究。例如研究催化劑的結構對反應活性的影響。總之, 學習與研究物理化學, 是為了給化工生產工作者打下一个廣博而鞏固的理論基礎, 俾使在實際工作中能够灵活的運用。

§ 0-2 物理化學的發展概況

物理化學与其他科學一樣, 它的發展与生產的發展具有緊密的聯

系。十八世紀的产业革命使手工业操作更多的被机械所代替。紡織、染色、金属冶炼、玻璃工业、油脂工业等的发展,促进了基本化学工业的迅速发展。为了不断提高生产水平,要求人們能正确解釋在生产中碰到的各种物理化学现象并找出支配这些现象的一般規律。

化学生产中最先应用的能量来源是热和电。故热反应能放出多少热量?对于吸热反应供給它多少热量反应才能进行,燃料燃燒所产生的热有多少可以轉化成推动机器运转的机械功?用电解方法获得一定量产品要消耗多少电能等等;这些都涉及物理现象与化学现象的連系,都是对生产实践有重大意义的问题,因而人們在这些方面的研究很早就开始了。例如十八世紀中叶就确定了質量守恒定律与能量守恒定律。十九世紀上半叶到中叶的二三十年間又发现了电化学、热化学和化学热力学的基本定律——法拉第定律(电解)、盖斯定律(热化学)、热力学第一定律和热力学第二定律,罗蒙諾索夫、門捷列耶夫、法拉第、盖斯、焦耳、赫母荷茲、克劳修斯、凱尔文等只是这时期許多研究者中間的代表人物。他們自觉地或不自觉地适应生产的要求,致力于这些现象的研究,并且总结了過去及同时代其他人的实践結果。进一步認識了并較明确地表述了这些现象的客观規律性。人們的实践进一步确定了这些定律的发现到应用于实际不是少数人工作所能完成的。

电解工业的发展和电解过程的研究使人們認識到离子鍵的实质是靜电相互作用,人們开始認為电解时在阳极和阴极析出来的元素原来在化合物中各带負电(如氯)和正电(如氢)。然而十九世紀的染料、医药等有机工业的发展和有机反应的研究,使人們看到另外一些用上述見解难以說明的事实,如醋酸中 α 位置上氢原子可以被氯原子所代替,这引导人們認識至少有两种类型的化学鍵——离子鍵和共价鍵,从而促进化学結構理論的发展。

十九世紀后半叶,建立了化学反应的速度和化学平衡的理論,首先是从研究水溶液开始的,这与对天然盐类利用的研究有密切关系。在

此时提出了濃度对反应速度影响的質量作用定律、温度对速度影响的阿累尼烏斯經驗公式、关于平衡移动的呂查德里原理、关于多相平衡的相律等等。

可以說，到十九世紀，物理化学的基础已經奠定了。

从十九世紀末到二十世紀，随着生产力的发展，物理化学的領域也迅速扩展。从研究溶液中反应进到研究气相反应，从研究濃度和温度的影响进到研究压力的影响、光的影响辐射的影响等。物理化学开始摆脱了以經典热力学为主要內容的束縛，把物質結構研究中的成果与統計力学的方法相結合，建立了微观运动形态与宏观現象之間的連系和規律。物理化学实验技术的进一步发展，特别是研究各类光譜的方法，高真空、高压和低温的技术以及应用示踪原子等等，对反应机理的研究更深入了一步，使化学动力学在經驗規律积累的基础上达到新的更高的水平。目前看来物理化学的各个部分如胶体化学、催化作用等等都正处在急劇变革之中。

应该特別指出的是社会主义国家的生产和科学技术发展取得了偉大的成就。苏联在科学技术上便已赶上和正在超过美国。物理化学的发展也是这样。解放以前我国处于半封建半殖民地的状态，因而物理化学的发展是緩慢的，特别是与生产密切有关的化学动力学，催化作用，胶体化学等都是空白点。解放后在党的领导下生产力得到了飞速的发展，高等学校和科学研究机构迅速扩大，更重要的是群众性的科学研究广泛在工厂、农村开展，广大劳动人民成为科学的主人，特别是大跃进以来，物理化学更得到了飞速的发展。我国第一个原子能反应堆已經开始运转，过去是空白的辐射化学与放射化学研究工作已經开始，由于石油工业，基本化学工业，高分子工业的发展，我国在若干催化剂的制造，催化剂的理論研究以及反应机理研究方面，在活性染料、半导体，稀有金属提取，特种合金的制备方面亦取得了显著成績，而这些都与物理化学有密切的关系。在基本理論方面，分子結構理論亦有

所进展。这一切预示我国物理化学发展光辉灿烂的前途。

在物理化学的发展中始终存在着唯物主义和唯心主义的斗争。例如布特列罗夫的化学结构理论就是在和不可知论作斗争中发展的。当时在西欧特别在德国康德哲学和黑格尔哲学有强烈的影响，最有影响的一些科学家如热拉尔、克库勒等人认为分子结构是不可知的，热拉尔认为化学性质只有当实物发生变化、即终止其存在时，才能表现出来。因此根据化学性质，只能知道分子的过去和将来，而不能知道分子的现在。这些观点阻碍了化学结构理论的发展。当时俄国的民主主义革命的进步思潮，对于門捷列夫、布特列罗夫等人在自然科学上的唯物世界观的形成有巨大的影响。这是他们与不可知论进行斗争时的力量之所在。布特列罗夫认为分子的化学性质决定于其化学结构，因而通过对化学性质的研究，可以了解分子的化学结构。这种唯物观点，引导结构理论向正确方向发展，达到比西欧高得多的水平。近年来，在苏联由于批判了唯心主义的共振论，而使物质结构理论得到健康而迅速的发展。由此可见哲学思潮对物理化学发展的影响。

§ 0-3 物理化学在发展国民经济中的作用

化学工业和与化学有关的工业是国民经济中重要的部门之一。化学工业生产必须考虑有关过程的最适宜的条件，计算可能的最大产量，制定生产流程。在这些工作中，都涉及到物态变化、化学变化的平衡与速度的问题。而这些问题正是物理化学研究的范围。

酸、碱、盐工业向来被认为是标志着一个国家化学工业发展的水平。而这些工业从反应开始到产品的加工都伴随有物理化学问题。例如需要催化剂否？什么温度和压力最适宜？在所选条件下的转化率大小如何？以及在制造过程和产品加工过程中的蒸馏、萃取等单元操作，都需要物理化学的知识。在石油工业、基本有机合成工业中有关物理化学的问题亦极为显著。例如在石油工业中从乳状液的破坏，原油的

精餾、裂化時催化劑的選擇，石油氣的冷凍分離都与物理化學有關。在這些工業中，相平衡、化學平衡、動力學和催化作用等問題占有很重要的位置。在合成塑料、合成橡膠工業的發展過程中，分子結構及其性能之間的关系，是個關鍵性的問題。如制糖工業中的脫色，制革工業中的鞣制等均與物理化學有關。

物理化學與農業的关系，亦甚緊密。這裡且不談肥料與農藥生產上的問題，物理化學在這些工業中的作用當然是很明顯的。就是農業本身的土壤結構，保墒、谷物的光合作用、微量元素的吸收等，也與物理化學中膠體化學、表面現象、光化學、等有密切的关系。

尖端科學與物理化學的关系亦是極為密切的。例如火箭用的高能燃料，耐高溫耐輻射的特种材料的制備，同位素的分離等都涉及物理化學的各方面、半導體提純工藝中的區域熔煉就是應用相平衡原理的物理化學方法。

物理化學是一個基礎理論學科，它與生產實際又有緊密的联系，所以我們必須加強物理化學的研究，使它在發展國民經濟中發揮應有的作用。

§ 0-4 物理化學的研究方法

物理化學既然是一門自然科學，一般的自然科學方法當然也完全適用於物理化學的研究。研究自然科學的一般方法，第一步是觀察客觀現象，積累實驗事實，從中找出規律性的變化及有關各因素的相互关系，形成一種簡明的經驗定律。在此基礎上，擬定出一定的假說，提出邏輯性的預測。如果此種預測再經多次實踐檢驗均與事實相符合，就形成了有比較普遍性的物理化學理論，用以指導化工生產和科學研究。這樣，我們就從感性認識開始，經過提煉，提高到了理性認識。

理論不是永遠不變的，隨着時代的進展，舊的理論不能解釋新的事實時，就應該加以修正或創立新的理論，這樣，科學才能得到日新月異

的发展。

在物理化学中最常应用的理論研究方法通常可分为宏观与微观两种。宏观的方法就是热力学方法，这个方法主要是根据化学变化和状态变化过程中所产生的热效应和功之間具有普遍的联系，在热力学几个定律的基础上，作出反应的方向和平衡的一般判断。它解决了宏观物理因素对反应平衡影响的普遍規律。热力学的研究方法主要应用于热化学、化学平衡、溶液、相平衡、化学平衡等部分。現在它也成功的应用到电化学及物理化学的其他部分。显然单单从宏观研究是不够的，我們必須深入到事物的内部，找出更为本質的东西，而分子的微观物理运动，則对反应起着决定性的作用。因此不能局限于热力学方法，物理化学中还有另外二种方法，即量子力学方法与統計力学方法。量子力学考虑到微观运动的特点，在物質的微粒与波动二重性的基础上，揭示了微观运动的基本規律。量子力学方法主要应用在物質結構方面，現在它已逐漸被用于解釋化学动力学中反应的机理等現象。而統計力学則运用統計的方法来研究由极大量質点組成的系統，从而将其微观性質与宏观性質联系起来。这样我們就不单解决反应的平衡与速度的一般規律，而且能够解决每一个具体反应的特殊規律。这三个方法相互补充，且都必須以实践为基础。

在物理化学的研究中，只有当我們用正确的哲学观点来对待所研究的現象时，我們才能够得到正确的理解。在物理学及化学的領域中，也象在人类知識的其他領域中一样，对于我們周圍的宇宙中所發生的現象的理解，从古代以来就进行着唯物观点与唯心观点間的斗争。在量子力学中有共振論，中介論等唯心流派的出現，在統計力学中有把簡單的大量分子組成的系統的复杂运动归結为簡單的机械运动的企图。在热力学中有唯能論，热死論等唯心学說。因此学习与研究物理化学必須树立牢固的辯証唯物主义观点。

学习与研究物理化学也應該在战略上蔑視困难，战术上重視困难。

我們不應為已有的成就所束縛，也不應被困難所吓倒，必須破除迷信，抱着創造性的學習與研究的態度，同時對歷史遺產應實事求是批判地繼承，才能更好的掌握科學與發展科學。

科學是一日千里的发展着，只有那些不畏艱辛的人，才能作出最大的貢獻。

第一章 物質結構

正如布特列洛夫化學結構理論所指出的，物質的分子結構決定物質的性質，並且可以通過分子所反映出來的各種性質，來測定分子結構。物質結構的知識對於闡明物質性質，反應性能等有很重要的作用。本章首先從原子結構開始，應用量子力學理論簡單介紹處理氫原子的結果，並進一步討論化學鍵的本性。最後，着重研究分子的物理性質及實驗測定方法。

(一) 原子結構

§ 1-1 原子結構理論發展的簡況

電子的發現和原子光譜的研究，是建立原子結構概念的最重要的實驗材料，在門捷雷耶夫元素周期律的启发指導之下，逐步建立起原子結構理論。

1. 電子的發現和原子的天體模型 19世紀末發現了光電效應、陰極射線等事實，證明一切原子中都有電子。又由於研究了 α 質點通過各種物質所發生的散射現象，在1911年路德福提出了原子結構的天體模型。在當時，對原子結構的認識是推進了一步，但仍不夠完善；因為從經典電動力學的观点來看，電子周期運動的過程必連續發光，因此電子的能量逐漸損失，而最後必“墜入”原子核中，顯然，這和原子結構的穩定性是不符合的。

2. 氫原子光譜和波爾的解釋 灼燒的气体或蒸汽所放射出來的光，經過分光後就可得到綫狀光譜。每種元素都有它自己的光譜，氫原子光譜最簡單，可見部分一共只有五根綫條。在圖中分別為 $H\alpha$ 、 $H\beta$ 、