

— 高等学校教材 —

# 物 理 化 学

(修 訂 本)

上 册

人民教育出版社高教用书編輯部組織选編

刘 云 浦 等 修 訂

人 民 教 育 出 版 社

高等学校教材



# 物 理 化 学

(修訂本)

上 册

人民教育出版社高教用书編輯部組織选編

刘云浦等修訂

人 民 教 育 出 版 社

本书是就 1961 年人民教育出版社高教用书编辑部組織选編的“物理化学”試用教科书进行修訂而成的。

本书分上下两册出版,上册包括緒論、物质的聚集状态、化学热力学基础、溶液及相平衡、化学平衡;下册包括电化学、表面現象、化学动力学和催化作用、胶体化学。

本书可作为高等工业学校本科五年制化工类专业的試用教科书,也可供其他有关专业在教学上参考。

参加修訂工作的有天津大学化工系物理化学教研室刘云浦(主修人)、刘子真、李克庆和韓庆桐等同志。修訂稿承張建侯同志审閱。

## 物 理 化 学

(修 訂 本)

上 册

---

人民教育出版社高教用书编辑部組織选編

刘云浦等修訂

北京市书刊出版业营业登记证出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店經售

---

统一书号K13010·950 开本 850×1168  $\frac{1}{32}$  印张 6  $\frac{13}{16}$

字数 157,000 印数 60,501—68,500 定价(6) ¥0.65

1961年7月第1版 1963年7月第2版 1964年4月北京第6次印刷

## 修訂版序

一九六一年由人民教育出版社高教用书編輯部組織选編的高等工业学校化工类专业的“物理化学”試用教科书，对物理化学課程的教材建設工作起了很大的推动作用。由于选編時間匆促，书中錯誤和缺点較多，試用以来，各方面提出不少意見。因此对该书进行全面修訂已成为当务之急。

一九六二年六月在高等工业学校教学工作會議上审訂了化工类专业的物理化学教学大綱，为进一步改进物理化学教材和提高教学质量指出了方向并确定了原則。在修訂本书的过程中我們尽可能地考虑了新教学大綱的精神和原則，但由于是在原书基础上进行修訂，修訂后的內容和质量与新教学大綱的要求不免还有一些距离。

修訂后的本书內容，包括物质的聚集状态、化学热力学基础、溶液及相平衡、化学平衡、电化学、表面現象、化学动力学与催化作用、胶体化学共八章。适用于約 120 学时。原书中物质結構及統計热力学基础两章，根据新教学大綱未列入。

經過修訂，改正了原书中的錯誤；加强了基本概念的闡述和各章节之間的联系；刪去了某些較繁或过多的材料，增加了某些必要的基本內容；少量地增加了重要章节的习题；在一定程度上改进了內容的組織和文字表达。此外，还增加了附表。胶体化学一章精簡較多。全书有不少部分曾經重新写过。

在修訂时虽尽量注意到加强基本理論，联系实际，表达明确清楚等要求，但由于時間和修訂者水平所限，缺点和錯誤亦屬难免，希望使用本书的教师和同学多提宝贵意見，以为将来改进的参考。

协同进行本书修訂工作的，有天津大学化工系物理化学教研室刘子真、李竞庆、韓庆桐同志。其中第四、第七、第八章由刘子真同志担任修訂，第一及第六章由李竞庆同志担任修訂，第五章由韓庆桐同志担任修訂。在修訂过程中，史少华同志担任了改正和整理图表、校对部分稿件和一些必要的其他工作，使整个工作得以順利完成。

全书修訂稿由張建侯同志审閱。

刘云浦

一九六三年一月于天津大学

# 目 录

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 修訂版序 .....                 | iii |
| 緒論 .....                   | 1   |
| § 0-1 物理化学的目的和内容 .....     | 1   |
| § 0-2 物理化学的研究方法 .....      | 3   |
| § 0-3 物理化学的学习 .....        | 3   |
| 第一章 物质的聚集状态 .....          | 5   |
| (一) 气体 .....               | 6   |
| § 1-1 理想气体的状态方程式 .....     | 6   |
| § 1-2 通用气体常数 .....         | 8   |
| § 1-3 低压下气体混合物中的分压力 .....  | 9   |
| § 1-4 实际气体与理想气体的偏差 .....   | 11  |
| § 1-5 实际气体的状态方程式 .....     | 13  |
| § 1-6 气体的液化和临界状态 .....     | 20  |
| § 1-7 范德华方程式和临界参变量 .....   | 21  |
| § 1-8 对比状态方程式与对应状态定律 ..... | 23  |
| § 1-9 压缩因子 .....           | 24  |
| 习题 .....                   | 28  |
| (二) 晶体 .....               | 28  |
| § 1-10 晶体的对称性 .....        | 29  |
| § 1-11 空间点阵和晶体结构 .....     | 31  |
| § 1-12 晶面的标记——密勒指数 .....   | 34  |
| § 1-13 X射线在晶体中的衍射 .....    | 36  |
| § 1-14 典型晶体结构举例 .....      | 40  |
| 习题 .....                   | 42  |
| (三) 液体 .....               | 43  |
| § 1-15 液体的本性和结构 .....      | 43  |
| § 1-16 液体的内压 .....         | 45  |
| § 1-17 液体的粘度 .....         | 46  |
| § 1-18 液体的饱和蒸气压 .....      | 49  |
| § 1-19 玻璃体状态 .....         | 51  |
| 习题 .....                   | 52  |

## 第二章 化学热力学基础.....53

## (一)热力学第一定律.....53

§ 2-1 可逆过程和最大功.....55

§ 2-2 热力学第一定律.....57

§ 2-3 热函.....58

§ 2-4 热容.....59

§ 2-5 热力学第一定律对理想气体的应用.....62

§ 2-6 热力学第一定律对真实气体的应用.....65

## (二)热化学.....70

§ 2-7 热效应——盖斯定律.....70

§ 2-8 生成热和燃烧热.....75

§ 2-9 溶解热及冲淡热.....78

§ 2-10 反应热效应与温度的关系——基尔戈夫公式.....80

§ 2-11 最高反应温度及火焰温度.....85

习题.....88

## (三)热力学第二定律.....89

§ 2-12 热力学第二定律的表达形式.....91

§ 2-13 卡诺循环及熵.....93

§ 2-14 熵的统计意义及应用限度.....101

§ 2-15 熵变的计算.....103

§ 2-16 功函和自由能——判断变化方向及平衡的准则.....105

§ 2-17 热力学函数的基本关系式.....108

§ 2-18 偏微克分子数量.....110

§ 2-19 化学位.....112

习题.....116

## 第三章 溶液及相平衡.....117

## (一)溶液.....118

§ 3-1 溶剂、溶质及溶液浓度的表示法.....118

§ 3-2 拉乌尔定律——稀溶液的依数性.....119

§ 3-3 理想溶液与实际溶液.....123

§ 3-4 逸度及活度.....125

§ 3-5 二元溶液的蒸气压与组成的关系.....130

§ 3-6 二元溶液的蒸馏与分馏.....133

§ 3-7 部分互溶溶液的蒸气压和蒸馏.....137

§ 3-8 不互溶液系的饱和蒸气压——蒸气蒸馏.....139

§ 3-9 部分互溶液体的溶解度.....141

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| § 3-10 气体在液体中的溶解度——亨利定律        | 143 |
| (二)相平衡                         | 144 |
| § 3-11 基本概念                    | 145 |
| § 3-12 相律的推导和意义                | 147 |
| § 3-13 单元物系的两相平衡——克劳修斯-克拉普朗方程式 | 150 |
| § 3-14 单元物系的状态图——水的相图          | 155 |
| (三)凝聚物系的相平衡                    | 158 |
| § 3-15 热分析——简单低熔混合物相图          | 159 |
| § 3-16 水盐二元物系相图                | 160 |
| § 3-17 形成化合物的二元凝聚物系            | 163 |
| § 3-18 形成固态溶液的三元物系             | 167 |
| § 3-19 二元部分互溶的固态溶液             | 168 |
| § 3-20 溶质在二不互溶液相中的分配——分配定律     | 169 |
| § 3-21 三元物系的图解表示法              | 171 |
| § 3-22 部分互溶的三元物系相图             | 172 |
| 习题                             | 175 |
| 第四章 化学平衡                       | 179 |
| § 4-1 平衡常数                     | 179 |
| § 4-2 多相化学平衡                   | 183 |
| § 4-3 平衡常数的确定和计算               | 184 |
| § 4-4 化学反应的恒温方程式               | 189 |
| § 4-5 化学反应的标准自由能变化             | 190 |
| § 4-6 吉布斯-赫姆霍兹方程式              | 193 |
| § 4-7 平衡常数与温度的关系——恒压方程式        | 194 |
| § 4-8 其他因素对平衡的影响               | 198 |
| § 4-9 热力学第三定律                  | 203 |
| 习题                             | 206 |

# 緒 論

## § 0-1 物理化学的目的和内容

物理化学是研究物质的化学变化和跟化学变化相联系的物理效应的一般规律的科学。化学变化总是伴随有物理变化，如热效应、体积改变等。温度、压力、浓度的改变，光线、电场等物理因素的作用常常能引起化学变化，或影响化学变化的进行。物理化学的目的就是要通过研究这些变化的相互关系以及有关因素的影响来掌握物质变化的基本规律，以求应用到生产实际或科学研究。

物理化学知识的应用范围很广泛，在工业农业方面的很多专业，都要用到物理化学。各类专业对物理化学的具体内容的要求多少、深浅及范围，随各专业的性质与需要而有所不同。

对化工类专业来说，物理化学是一门必修的重要基础理论课程。根据化工类各专业的共同要求，本书包括下列几方面：

**物质的聚集状态** 这部分是讨论物质处于气体、液体和固体状态时一些重要的性质和规律。有关气体部分的内容是在无机化学及普通物理的基础上作进一步的讨论，其基本内容着重于范德瓦耳斯方程式、对应状态原理和压缩因子的讲解及应用。液体的粘度和饱和蒸气压为液体部分的重要内容。晶体则着重讨论空间点阵及对称性等基本概念。至于物质结构，按现在教学计划的要求，已在普通物理及无机化学两课程中给予学生以必要的基础知识，本书中不包括这方面的内容，如有必要可在另开设的选课中讲授。

**化学热力学** 这部分内容分编于化学热力学基础，溶液及相平衡，化学平衡，电化学等章节中。

化学热力学基础部分是以热力学第一和第二定律为基础的。在热力学第一定律部分，着重討論各种基本概念，各种状态函数，可逆过程及最大功；各种不同过程中内能、热、功三者之间的关系以及盖斯定律在热化学中的应用。在热力学第二定律部分，着重討論熵、功函、自由能等特性函数的建立，以及熵变化和自由能变化的重要意义及其計算。由于热力学原理在理論上和实际上都是很有用的，这部分內容在物理化学課程中占有很重要的地位。

溶液部分的重点为拉烏尔定律，以及从热力学观点来討論稀溶液的依数性质。对于化学位、逸度、活度等概念作了詳細的討論。相平衡部分的主要內容是討論相图。在相律推导后，再应用相律对相图作进一步分析。在化学平衡一章中着重討論应用热力学原理推求平衡常数和平衡組成的計算等。电化学一章从电导出发，依次討論迁移数及电解质溶液理論，再从热力学观点来研究电能与化学能相互轉变的規律，以及分解电压和极化作用等。

**化学动力学** 这部分的重要內容是反应速度，反应速度常数，反应級数和反应分子数，各种因素对反应速度的影响，活化能的概念等。对反应机理也适当地加以討論。催化作用促进了許多化学工业生产的实现，也可以說，通过催化剂的作用，很多化学反应才从热力学上的可能性变为实际可行。因此，討論催化作用的特征及其基本理論，具有重要意义。表面現象与多相催化及催化反应的机理有关，所以列在化学动力学一章之前。

**胶体化学** 胶体化学的知識很重要，內容也很广泛，但是在本书中由于学时所限，只着重討論分散体系的基本概念和一般性质，如胶体的分类，憎液和亲液溶胶的含义，布朗运动，光性质，电性质以及胶团結構，沉降平衡，溶胶的稳定性，凝聚作用等。高分子化合物溶液是本章重要內容。对乳状液和泡沫的某些性质也作了討論。

应当指出,物理化学的各个部分虽然各有重点,然而它們却是有关联的整体。当把这些基本理論知識联系到实际問題时,往往不限于某一部分的理論的应用,而是要綜合各部分来解决实际問題。

## § 0-2 物理化学的研究方法

物理化学領域內的研究工作常常是通过两种不同类型的方法进行的。一种类型的方法是拟出一种模型,根据所假設的模型的性质和变化規律得出某些推論,然后再从实际加以验证,例如气体分子运动学說,由一个单独质点的性质和变化,得出了大量质点的統計形象。另一种是不用模型,而以实践經驗或实验为基础,从实验測定数据,从事实果集材料,然后作出概括性的結論,可避免理想的模型有不符合实际情况的缺点。正統热力学就是完全根据后一种方法的科学。对个别現象的处理,两种方法在运用方便及效果上可能各有其优缺点。如模型能生动地解釋某种实验現象,并有可能預測(或計算)在新的实验条件下的变化,但模型一般总是比較簡單化,而物质体系的客观內容往往比我們所拟的模型要复杂得多,故結果往往不能完全反映客观实际。經驗方法一般比較可靠,在一般情况下也比較方便,但要說明結果,常須作进一步的推理。总之,两种方法結合起来就更能解决和說明問題。

## § 0-3 物理化学的学习

学习物理化学这一課程的基本要求,是对重要章节的基本概念和基本原理能了解其产生的来源,正确的含义,清楚的界限和适用的范围。

在物理化学这一課程的学习中,数学的运用是有必要的。在物理化学发展初期,有些基本概念及原則可不用或少用数学工具就

可叙述清楚,但随着数学在这方面的逐渐应用,同样的这些概念及原则就得到进一步的理解。所以要求学生了解某些必要的数学推导,是有助于对物理化学课程内容的掌握的。但对另一些公式仅提出了最后结果而未加推导,这是认为复杂的数学推导,会影响学习的主要目的。

通过习题可使学生运用所学知识对实际问题进行说明与计算,这对巩固学生所学、加深理解、掌握运算技巧是必不可少的环节。故本书各重要章节都配以一定数量的习题,以供课外作业选用。

# 第一章 物质的聚集状态

气态、液态和固态是物质的三种主要聚集状态,物质都是由一大群不断运动着的分子組成的。当这一大群分子的运动及相互作用的剧烈程度不同时,就表现为物质的三种聚集状态。

根据分子运动論可知物质的溫度决定于分子运动的剧烈程度。当物质的溫度較低时,分子的运动較弱,分子在相互作用的影响下,只能在它們各自的平衡位置附近作微小的振动,这时物体就表现为固体的状态,分子的平衡位置排列成一个有規則的空間結構。

当物质的溫度升高时,分子的运动加剧。当运动的剧烈程度达到某一定的限度时,分子之間的相互作用,已經不足以維持分子在固定的平衡位置作微小的运动了,但还能使分子不致分散远离,这样就表现为液体状态。在液态时,分子沒有固定的平衡位置,分子排列的規律性,基本上已經失去了,因而整个物体的形状,不能維持不变。但分子間的距离仍然很小,因此液态物质仍然有較小的克分子体积。

当溫度再升高时,分子的运动更加剧烈了,达到某一限度时,不但分子沒有固定的平衡位置,而且分子之間不能維持一定的距离。这时候,分子相互分散远离,分子运动可以說是近似的自由运动,这样物质就表现为气体状态。气体分子既然能自由运动,整个气体就不可能保持固定的形状和大小;不論多大的容器,气体都能完全充滿;不同种类的气体放在一起,都能很均匀地混合。

同一种物质,由于溫度不同,使得分子运动的剧烈程度不同,因而表现为不同的聚集状态。不同的物质,由于分子間相互作用

力的大小不同,因而在同一温度下,有些为液体,有些为气体,又有些为固体。

## (一) 气 体

### § 1-1 理想气体的状态方程式

在十七世紀到十九世紀初的一段时期內,研究气体性质的实验方面的工作有了发展。在气体的物理性质方面,主要是研究气体的容积、压力和温度間的关系。从这些工作中,低压下气体性质的經驗規律,已先后被发现了。这些規律表明一定量的气体所具有的体积、压力及温度之間的联系。

按照发现时间的先后來說,第一个定律是波义耳(Boyle, 1660)定律。这个定律說明:在温度不变时,一定量气体的容积  $V$  与它的压力  $p$  成反比,即

$$V = \frac{k}{p} \quad \text{或} \quad pV = \text{常数} \quad (1-1)$$

第二个定律是盖-呂薩克 (Gay-Lussac, 1802) 定律。这一定律說明:压力不变时,温度改变一度,一定量气体的容积改变它在  $0^\circ\text{C}$  时的容积的  $\frac{1}{273.16}$ , 即

$$V_t = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273.16} \right)$$

或

$$V_t = V_0 \frac{273.16 + t}{273.16}$$

如以  $T$  替代  $(273.16 + t^\circ\text{C})$ , 并称之为绝对温度 ( $^\circ\text{K}$ ) 則得到:

$$V_t = \frac{T}{T_0} \cdot V_0 \quad \text{或} \quad \frac{V_t}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad (1-2)$$

式中  $T_0, V_0$  表示  $0^\circ\text{C}$  时的绝对温度及气体体积。此式表明, 压力

一定时,一定量的气体的容积与绝对温度成正比。

把上述两个定律跟亚佛加德罗(Avogadro)定律合并,可得到下面我们很熟悉的方程式:

$$pV = nRT \quad (1-3)$$

像这种联系压力、体积、温度三者间关系的方程式,叫做状态方程式。式中  $n$  代表克分子数(即物量),  $V$  是  $n$  克分子在温度  $T$  及压力  $p$  时所占的体积。 $R$  称气体常数,其值的大小,在下节说明。

上述的规律虽然是根据实验测定的结果确定下来的,但当时测定的准确度是有限的,并且进行实验的压力范围也是有限的。后来,随着人们认识的逐步深化,随着实验技术的逐步改进,进一步了解到这些规律只能看作是近似的规律,对大多数的气体来说,这些规律只是它们在低压和较高温度下的近似描写,压力较大时,它们都有偏差。

既然在低压及较高温度下,各种气体有它们普遍符合的规律,因此人们就提出理想气体的概念,认为理想气体绝对符合  $pV = nRT$  状态方程式,并将这个方程式称为理想气体状态方程式。由此,所谓理想气体,是一切气体在低压及较高温度下的极限情况。在这种极限情况下,气体的容积很大,气体分子间的距离很远,所以可以认为分子之间没有吸引力,同时分子本身的容积也可以忽略。

这些定律适用的压力范围,因气体的性质及温度不同而有差异。检验这些定律在不同压力范围的偏差情况,最好看  $pV$  乘积与压力的关系,如果符合上述定律的话,那么温度一定时,  $pV$  应该是一常数,不随压力而改变,下面(表 1-1)我们列出一些气体的  $pV$  数据。

对一些难液化的气体(如  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  等),在常温下,上述诸定律适用的压力范围比较大。但对一些容易液化的气体(如  $NH_3$ ,

表 1-1 某些气体在  $0^{\circ}\text{C}$  时的  $pV$  值  
(物量为—克分子,  $p$  及  $V$  的单位为大气压及升)

| 气 体           | 压力 很 低 时 | 1 大 气 压 时 |
|---------------|----------|-----------|
| $\text{H}_2$  | 22.410   | 22.43     |
| $\text{He}$   | 22.398   | 22.43     |
| $\text{N}_2$  | 22.413   | 22.40     |
| $\text{O}_2$  | 22.414   | 22.40     |
| $\text{CH}_4$ | 22.418   | 22.38     |
| $\text{CO}$   | 22.404   | 22.40     |
| $\text{NO}$   | 22.420   | 22.39     |
| $\text{Ar}$   | 22.401   | 22.40     |
| $\text{NH}_3$ | 22.423   | 22.09     |
| $\text{CO}_2$ | 22.414   | 22.265    |
| $\text{SO}_2$ | 22.414   | 21.89     |

$\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  等), 如果温度较低, 纵使在一大气压下, 也有显著误差。但是这并不降低它们的实际意义, 因为它们很简单, 用起来很方便, 在实际工作中特别是在缺少数据时, 还是经常用得着的。

### § 1-2 通用气体常数

理想气体状态方程式  $pV = nRT$  中的  $R$  是气体常数, 因为它的数值大小与  $p$  和  $V$  的单位有关, 而与  $p$  和  $V$  的大小以及气体的种类无关。

$R$  数值的大小, 可以通过实验来确定。例如我们取—克分子的某种气体, 保持在  $0^{\circ}\text{C}$  的恒温容器中, 然后在不同的压力下量它的体积(或密度)。作  $pV$  对  $p$  的图, 然后将曲线外推至  $p=0$ , 这时的纵坐标测得为 22.414 升-大气压/克分子。以  $p_0V_0$  表示, 即

$$p_0V_0 = \lim_{p \rightarrow 0} pV = 22.414 \text{ 升-大气压/克分子}$$

用这个数量我们可根据  $p_0V_0 = nRT$  来计算  $R$  值 (因为实际气体在  $p \rightarrow 0$  时可看作是理想气体), 这里  $n=1$ ,

$$R = \frac{p_0 V_0}{273.16} = \frac{22.414}{273.16} = 0.08206 \text{ 升-大气压/度-克分子}$$

或  $R = 82.06 \text{ 毫升-大气压/度-克分子}$

如用 C. G. S 制单位表示,

$$R = \frac{22.414 \times 10^3 \times 13.6 \times 76 \times 981}{273.16} \text{ 尔格/度-克分子}$$

$$= 8.315 \times 10^7 \text{ 尔格/度-克分子}$$

或  $R = 8.315 \text{ 焦耳/度-克分子}$

可见,  $R$  的因次是能量/度-克分子, 显然  $R$  可以用任何能量或功的单位来表示。在很多物理化学计算中, 能量的单位常用卡表示, 我们知道 1 卡 = 4.184 焦耳, 所以

$$R = 8.315 / 4.184 = 1.987 \text{ 卡/度-克分子}$$

从上面的讨论, 得:

$$R = 0.08206 \text{ 升-大气压/度-克分子}$$

$$= 8.315 \text{ 焦耳/度-克分子}$$

$$= 1.987 \text{ 卡/度-克分子}$$

从这个关系式中, 可以找到几种能量单位间的当量关系。  
例如,

$$1 \text{ 升-大气压} = 8.315 / 0.08206 = 1.0133 \times 10^2 \text{ 焦耳}$$

$$= 1.987 / 0.08206 = 24.2179 \text{ 卡}$$

在实际计算中, 最常用的  $R$  值是以升-大气压/度-克分子或卡/度-克分子为单位的数值, 我们应该记牢。在一般计算中, 可取其近似值 0.0821 升-大气压/度-克分子或 2 卡/度-克分子。

### § 1-3 低压下气体混合物中的分压力

在一般情况下, 气体都能以任何比例完全混合。混合气体中的每种气体都对器壁施加压力。可以设想混合气体的总压力等于各个别气体所施压力的总和。个别气体所施的压力称为该气体的