

中央人民政府高等教育部推薦
高等學校教材試用本

物理化學

上 卷 第一分冊

В. А. КИРЕЕВ 著 張志炳等譯

商 務 印 書 館

中央人民政府高等教育部推薦
高等學校教材試用本



物 理 化 學

上 卷 第一分冊

B. A. 基列耶夫著 張志炳等譯

商 務 印 書 館

本書係根據 1951 年蘇聯國營化學出版社 (Государственное
научнотехническое издательство химической литературы) 出
版的基列耶夫 (В. А. Киреев) 著“物理化學”(Курс Физической
химии) 一書譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校非化學系
用教科書。

全書計十九章，分上下兩卷。上卷分兩分冊。

參加本書翻譯和校對工作的為大連工學院王繼彰、周介湘、殷恭
寬、張志炳、崔有信、潘家來、薛祚鍾七位同志。在翻譯中，承蘇聯專家
В. В. 米哈依洛夫 (В. В. Михайлов) 同志給予幫助和指導，在這裏
謹向他表示謝意。

物 理 化 學

上 卷 第一分冊

張 志 炳 等 譯

★版權所有★

商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一號

中 國 圖 書 發 行 公 司 發 行

商 務 印 書 館 北 京 廠 印 刷

(52129A1)

1953 年 3 月 初 版 第 二 次 印 9,001—11,500

定價 ¥ 11,000

原 序

適用於非化學的高等工業學校的物理化學教本，應當滿足各專業物理化學教學大綱的要求，因此本書的全部材料分成二部分。對於一切專業學生都適用的基本材料，在本書中以正號字排印，且不加特別記號。這樣的基本材料大約佔全書的一半。本書材料的其餘部分是只適用於某些專業的，用小號字排印，或者在章節的數字旁邊註個星號（例如，第七章*和第十八章*、§29*、§180*）。作者在選擇材料時曾考慮到，大多數非化學的高級學校沒有膠體化學、化學熱力學、電化學等專門課程。

在緒論中，作者認為向學生介紹祖國的科學家們在物理化學方面的重要貢獻，指出天才的俄羅斯科學家 M. B. 羅蒙諾索夫和 Д. И. 門德雷耶夫在物理化學的發展上所起的巨大作用，是有好處的；在緒論中，我們還簡略地闡明了 H. H. 別凱托夫、H. C. 布特列羅夫、H. C. 庫爾納柯夫和其他卓越的蘇聯科學家們在物理化學方面的許多工作的意義。

本書的任務規定了本書敘述的方式。首先作者認為必須說明所觀察到的現象的物理本質，用圖解和具體數字來解釋各種定律和規則。這樣就不能不應用到高等數學，但在某些場合作者寧可犧牲一點敘說上的嚴格性，以避免過多的數學計算，因為這種計算有時會使我們難於理解所研究的現象的物理意義。

全書的敘說必須要能夠有助於培養學生具有馬克思——列寧主義的世界觀——辯證唯物論。在這一方面，物理化學能提供出有效的資料，同時作者努力儘可能清楚地指出所觀察到的現象與規律的辯證的

特質。

本書爲了避免繁複，沒有敘述量子學說、量子力學和統計學。在物理學中已經講到過的問題，這裏也儘可能簡短地敘述。

表面現象放在電化學和動力學的前面，作爲單獨的一章來研究。多相反應動力學也另設一章，在這一章裏研究了反應物質的攪動和反應時產生新相的作用。結晶狀態（晶體的內部結構）比通常講得較爲詳細，並且注重晶體中質點間結合鍵的本性，而不注重品格構造中的幾何規律。

關於物理化學和膠體化學的實驗方面和實用方面，以及物理化學實驗技術方面的材料，因另有參考書籍，故本書對這類材料從略，舉例也酌量精簡。

本書所用術語皆係依照蘇聯現行的國定標準術語（工程熱力學、金屬、合金等方面的術語），並參考了1950年蘇聯科學院技術名詞審查委員會編訂的熱力學和物理化學分析術語新標準草案。

本書承C. H. 斯克良連科教授、B. A. 戈爾茨希米特教授和H. E. 伏洛勃約夫副教授提供意見和指示，使本書大爲改進，作者深表感激。在寫作過程中，承許多同志在各個問題上提供了寶貴的意見，使作者得到很多便利，作者謹向他們致以衷心的謝意。

讀者們對本書的錯誤或不够之處提供意見，作者將誠意接受，並表感謝。

B. 基列耶夫於莫斯科

1951年10月

中央人民政府高等教育部推薦 高等學校教材試用本的說明

充分學習蘇聯的先進經驗，根據國家建設需要，設置專業，培養幹部，是全國高等學校院系調整後的一項重大工作。在我國高等學校裏，按照所設置的專業試用蘇聯教材，而不再使用以英美資產階級教育內容為基礎的教材，是進一步改革教學內容和提高教學質量的正確方向。

一九五二年九月二十四日人民日報社論已經指出：‘蘇聯各種專業的教學計劃和教材，基本上對我們是適用的。它是真正科學的和密切聯系實際的。至於與中國實際結合的問題，則可在今後教學實踐中逐漸求得解決。’我們現在就是本着這種認識來組織人力，依照需要的緩急，有計劃地大量翻譯蘇聯高等學校的各科教材，並將繼續向全國推薦，作為現階段我國高等學校教材的試用本。

我們希望：使用這一試用本及今後由我們繼續推薦的每一種試用本的教師和同學們，特別是各有關教研組的同志們，在教學過程中，對譯本的內容和譯文廣泛地認真地提出修正意見，作為該書再版時的參考。我們並希望各有關教研組在此基礎上逐步加以改進，使能結合中國實際，最後能編出完全適合我國需要的新教材來。

中央人民政府高等教育部

目次

原序	1—2
緒論	1
§ 1 物理化學的起源 М. В. 羅蒙諾索夫	1
§ 2 物理化學發展的主要方向 Л. И. 門德雷耶夫的週期律	5
§ 3 俄國科學家對於物理化學進一步發展的貢獻	11
§ 4 物理化學的對象及其意義	14
§ 5 物理化學的研究方法	16
第一章 原子結構	21
§ 6 原子—分子學說	21
§ 7 放射現象	25
§ 8 原子核模型	27
§ 9 氫原子	28
§ 10 各種元素的原子結構	30
§ 11 原子結構和 Л. И. 門德雷耶夫的元素週期系	38
§ 12 電磁振動的一般光譜	40
§ 13* 輻射現象的量子理論, 絕對黑體的光譜	43
§ 14* 原子的量子理論	44
§ 15 關於電子在原子中的運動	49
第二章 分子結構及化學鍵的本性	52
§ 16 緒論	52
§ 17 原子對電子的親力	55
§ 18 元素的負電性	57
§ 19 化學鍵的形成	59

§ 20	離子鍵	60
§ 21	共價鍵	65
§ 22	極性鍵	69
§ 23*	價鍵的有向性	70
§ 24*	分子中原子間的距離	76
§ 25	極化與折射	77
§ 26	偶極矩及分子的極性構造	81
§ 27	氫鍵	85
§ 28	絡合物	87
§ 29*	分子光譜	88
§ 30	分子中的鍵能	91
第三章	氣體	95
§ 31	緒論 物質的聚集狀態	95
§ 32	氣態的本性 理想氣體和真實氣體	96
§ 33	氣體的基本定律	97
§ 34	理想氣體的狀態方程式	100
§ 35	通用氣體常數	102
§ 36	理想氣體性質的計算	104
§ 37	理想氣體混合物中的分壓力	105
§ 38	氣體分子運動學說	108
§ 39	氣體分子運動學說的推論	111
§ 40	氣體分子運動的速度	113
§ 41	分子的碰撞數和自由路程的長度	117
§ 42	氣體的熱容	119
§ 43	真實氣體	124
§ 44	氣體的液化	128
§ 45	真實氣體的狀態方程式	132
§ 46	對比方程式和對應狀態	135

§ 47* 直線規則和臨界現象	137
§ 48* 壓縮係數	138
§ 49* 氣體的擴散	139
§ 50* 氣體的粘度	142
§ 51 氣體在高壓下的性質	144
§ 52 氣體在壓力極低時的性質	145
第四章 晶體	146
§ 53 緒論	146
§ 54 有關物質晶體狀態的基本知識	147
§ 55 晶體的變態射線分析	149
§ 56 晶體的內部結構	150
§ 57 晶體內質點間鍵的類型	151
§ 58 幾何結晶學的要素	155
§ 59 最緊密排列的原理	157
§ 60 離子晶體、晶格能	159
§ 61 晶體結構和離子半徑	161
§ 62 鹽類的晶體水化物	167
§ 63 共價鍵的晶體	168
§ 64* 矽酸鹽	170
§ 65 金屬	174
§ 66 合金	176
§ 67 分子晶體	177
§ 68 冰	178
§ 69 有機物晶體	179
§ 70 晶態的一般特性	179
§ 71 真實晶體	181
§ 72 晶體的熔化溫度和熔化熱	182
§ 73 晶體的熱容	184

§ 74* 玻璃體狀態.....	187
第五章 液體	190
§ 75 液態.....	190
§ 76 內壓.....	194
§ 77 液體的密度和克分子容積.....	195
§ 78 液體的飽和蒸氣壓.....	197
§ 79 液體的蒸發熱.....	201
§ 80* 液體的粘度.....	204

附錄

- I 某些量的數值(基本常數與它們間的關係)
- II 各種能量單位間的關係
- III 輕元素原子內各種電子的結合能(電子伏特)
- IV 輕元素原子內電子軌道的半徑($\text{\AA}$)
- V 某些物質在標準條件下的基本的熱力學的性質
- VI 某些有機化合物在標準條件下的基本的熱力學的性質
- VII 某些物質的等壓熱容和溫度的關係
- VIII 在不同溫度下方程式(XII, 13a)中的 M_0, M_1, M_2 及 M_{-2} 諸參變數的值

人名對照表

物 理 化 學

緒 論

§ 1 物理化學的起源 M. B. 羅蒙諾索夫 物理化學之成為科學上的一個科目，是在十八世紀中葉。世界上第一個物理化學課程，是偉大的俄國科學家米哈依爾·華西里約維奇·羅蒙諾索夫(1711—1765)根據他自己所做的許多物理化學研究的成果而創立的。

在 1751 年 M. B. 羅蒙諾索夫對科學院所作的年報中指出：他‘向學生講授了物理化學中的一些最基本的原理，並且對於這些原理進行了每星期四小時的講授’。他講課時還用實驗加以說明。在次一年 M. B. 羅蒙諾索夫寫了他的‘物理化學精義’。在這個講義內，他對這門新科學的內容與任務，給了如下的定義：‘物理化學是一門科學，它根據物理學上的原理與實驗，來說明在複雜物體中經化學處理後所發生的化學變化’。在化學實驗室中，M. B. 羅蒙諾索夫不僅講授了物理化



米哈依爾·華西里約維奇·羅蒙諾索夫
(1711—1765)。

學，而且他還是第一個爲學生安排實驗工作的人（即比 Ю. 利比胥在 1825 年開始運用實驗方法，還要早得多）。

這個有名的課程的教學大綱，在許多方面與我們現在的教學大綱是相似的。M. B. 羅蒙諾索夫的課程是從研究純物質的性質開始，然後進而研究各種混合物、溶液及合金的性質。M. B. 羅蒙諾索夫特別注意溶液性質的研究。

M. B. 羅蒙諾索夫在 1741 年對化學所下的定義，即認爲化學是研究物質性質與變化的科學，與當時所公認的化學的定義，即認爲化學是關於物質性質的科學，有着原則上的差別。M. B. 羅蒙諾索夫在這個問題上，也如同在其他問題上一樣，着重地指出了變化的意義，即物質運動的意義。

同時，他在研究運動過程時，曾指出‘在自然界內不可能發生無物質的運動’（1744）。

M. B. 羅蒙諾索夫在物理化學方面的研究是多方面的。其中最重要的是 M. B. 羅蒙諾索夫定律的發現。M. B. 羅蒙諾索夫在 1748 年他給 L. 愛列爾的信中最先敘述了這條定理，並於 1756 年將它發表：‘在自然界內發生的一切變化，有如下的特點：若一物體的某種東西消耗若干，便有若干的這種東西加到另一物體上。這就是說：若在某處有某量的物質減少，則在其他地方就有相同量的物質增加。誰化幾小時去守夜，誰就會耽誤幾小時的睡眠。這一普遍的自然定律，也可擴展到運動本身的規律上去。因爲物體用自己的力推動另一物體時，這物體本身失去的力，即是它傳給另一物體的力，此另一物體即從它取得了運動’。

雖然對於質量、運動及力的恆存與不滅，M. B. 羅蒙諾索夫僅分別地引來作爲例子，然而這裏所指的却是‘在自然界內所發生的一切變化’。這一推論的一般性，並不因爲當時所知道的能的各種形式比我們

今天所知道的較少，而有所減少，因為後來所發現的能的形式也全部包括在這一推論中(註1)。

在 M. B. 羅蒙諾索夫的一切研究工作中，他的出發點是唯物的觀點。原子的概念是他研究工作的基礎。但在當時，M. B. 羅蒙諾索夫却第一個提出了關於化學原子(具有一定化學性質的質點)存在的觀念，代替了以前的機械原子(最小的質點，為物質分割的極限)的觀念。M. B. 羅蒙諾索夫在他確定了分子與原子間的顯著差別後，進而發展了這些觀念，提出了關於分子的觀念(他當時把分子和原子分別叫做粒子和元素)(註2)。

羅蒙諾索夫所提出的觀點，完全適合於現在原子—分子學說的基本原理。故將原子觀念引入到化學中來的功勞，應屬於羅蒙諾索夫的(比通常所認為的這一功勞的歸屬者道爾頓要早半個世紀)。

羅蒙諾索夫的原子觀點，使得他得到了有關熱的運動本性的結論。羅蒙諾索夫在他的學位論文‘論熱及冷的原因’中指出：熱是藉着質點的旋轉(即轉動)通過以太而傳播的。他的這一概念，代替了在當時佔優勢的唯心的觀念，即認有特殊的熱的實質(熱質)存在的觀念。

熱的運動本性的觀念又使得羅蒙諾索夫確定了有‘最大和最後的冷却程度’存在的必然性(即低溫的極限，現在我們稱它為絕對零度)。這一程度即相當於質點的轉動完全停止下來。同一概念也使得他有根據來確定，熱自動地從較冷的物體傳到較熱的物體是不可能的。這一

(註1) 物質重量不減定律，有時被認為是拉瓦西〔他在自己的‘化學初級教程’(1784年出版)裏曾記述了這個定律〕發現的，而並不提及羅蒙諾索夫的貢獻。可是根據許多材料，這一定律應認為是羅蒙諾索夫發現的。

(註2) M. B. 羅蒙諾索夫著：‘數學化學原理’，1741。‘羅蒙諾索夫全集’，第一卷。莫斯科版，1961。

定律也是他在 1747 年的同一學位論文中最早指明出來的。

羅蒙諾索夫的研究工作的另一個方向是對於氣態本性的研究。研究的結果發表於‘空氣彈力理論的探求’這篇論文中。在這裏，也是由於他的原子觀念才使他獲得了十分重要的成就。羅蒙諾索夫所描述的空氣中原子的紊亂狀態，與我們近代物理學中所描述的情形非常接近。羅蒙諾索夫在研究氣體性質時還確定了，在高壓下，波義爾定律對空氣是不適用的。

M. B. 羅蒙諾索夫創立了俄國第一個化學研究實驗室，在 1748 年為這個實驗室建築了一棟面積約佔 150 平方米的一層建築物（圖 1）。

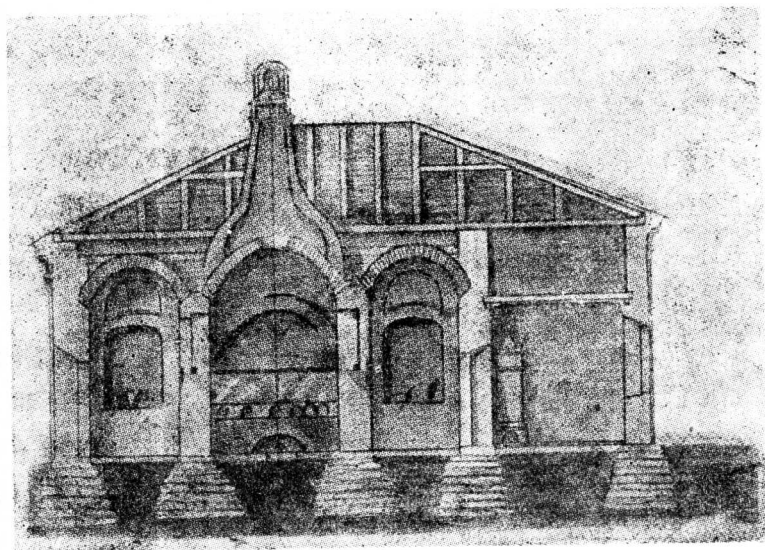


圖 1 M. B. 羅蒙諾索夫的化學實驗室。

在這裏羅蒙諾索夫進行他的實驗研究工作。

羅蒙諾索夫曾不斷致力於應用定量的研究方法：‘容量、重量及比例’，他就是這樣的規定了自己實驗工作的性質。他把天平作為實驗室

的常用工具，並且廣泛地應用稱量法。羅蒙諾索夫在這方面的工作，是遠超過了拉瓦西的工作。他使用了自己設計的特殊溫度計來量度溫度，並且他還設計了許多其他儀器。

在羅蒙諾索夫的有關物理化學的其他工作中，還必須指出他對於溶液的研究工作。羅蒙諾索夫研究了在製備溶液時放熱和吸熱現象，溶解度及溫度對溶解度的關係、結晶現象等等。他最先確定了，鹽類的小溶液結冰的溫度比純水低；他又確定了溶液濃度的增加引起冰點的繼續下降的事實。

在工業化學方面，M. B. 羅蒙諾索夫的名貢獻是他對於製造有色玻璃、磁器及從礦石中提煉金屬的研究。他在研究玻璃的製造過程時，奠定了矽酸鹽類的物理化學基礎，而且在作嵌鑲用的有色玻璃的實際生產上，取得了極大的成就。

M. B. 羅蒙諾索夫的事業活動是極其多方面的。他除開在化學上的成就外，還在物理學、天文學、結晶學以及地理學、地質學、冶金學、散文及詩歌的理論、俄國歷史等許多方面，均有意義重大的成就。不論有多少人企圖抹煞他在科學中的功勞，然而 M. B. 羅蒙諾索夫的名字，已是永載於世界科學史上了。他一方面對外國科學中的先進觀念給以應有的評價，一方面也認為俄國的學者不應該崇拜他們。他認為偉大的俄羅斯人民所應有的、獨立的先進科學，應在俄國發展起來。在俄國開辦第一所大學——莫斯科大學的實現，完全是由於 M. B. 羅蒙諾索夫頑強而堅定的努力的結果。

§ 2 物理化學發展的主要方向 Д. И. 門德雷耶夫的週期律 繼羅蒙諾索夫之後，講授物理化學課程的第一人為著名的俄國學者 Н. Н. 別凱托夫(1827—1911)，他在 1860 年就開始在哈里科夫大學(Харьковский университет)講授‘化學現象與物理現象間的相互關係’這門課

程，且從 1865 年開始講授他所命名為物理化學這門課程。從這時起，物理化學這門課程就逐漸成為高等學校的教學系統中的一個獨立科目（註）。

H. H. 別凱托夫的化學的及哲學的觀點，有許多是繼承了 M. B. 羅蒙諾索夫的觀點，有許多是與羅蒙諾索夫的觀點相吻合。他們對與物理化學及其研究方法的意義的評價，同樣有許多相同的地方。

H. H. 別凱托夫在其自己的博士論文‘金屬相互置換作用的研究’中（1865），明確地論述了反應物質的濃度對於化學變化的方向所引起的作用；因而預料到質量作用定律的結論。他指出，在 10 個大氣壓下的氫，可從氯化銀的溶液中，同樣也可從硝酸銀及醋酸銀的水溶液中，將銀置換出來。溶液的濃度及氫的壓力對於這一變化有很大的作用。溶液的濃度愈大，則析出金屬時所需的壓力也就應該愈大。對於稀溶液

來說，存在着一個極限壓力，當壓力低於這個極限時，氫就不能將金屬置換出來，對於某些其他金屬的鹽類也得到了許多相類似的結果。

H. H. 別凱托夫也研究了一些金屬對另一些金屬的還原能力。他第一個確定了金屬鋁及鎂具有很大的還原能力。由於這些研究，他發現了‘氫在還原次序中位於鉛之後，並且它能還原在它



尼古拉·尼古拉耶維奇·別凱托夫
(1827—1911)。

（註）在德國文獻中，錯誤地認為物理化學的誕生是在 80 年代，並且錯誤地認為和 B.

奧斯特華德的名字是分不開的。

以後的金屬：銅、汞、銀、鈹、金及鉑’。

H. H. 別凱托夫在他自己的論文‘論化學元素的變化’（1902）中，發表了在當時是非常大胆的而後來完全被證實了的觀點。他一方面承認，在所有通常的化學反應中各種元素是完全不變的；但另一方面他也認為，許多原子藉助於物理學上的力，在原則上是可以分裂的，祇要這種力有足夠大的強度，他還預言了關於實現這類變化的可能方法。

關於化學價的本性及物質的化學結構的正確觀念的形成，亞歷山大·米哈依洛維奇·布特列羅夫（1828—1886）的研究，是給與了很大的影響的。他是化學結構理論的創始者。近代有機化學就是在這個理論的基礎上發展起來的。A. M. 布特列羅夫的理論，是不同於在當時佔優勢的類型理論的。根據後一理論，認為分子的真實內部構造是不可能測定的；而 A. M. 布特列羅夫却指出，他



亞歷山大·米哈依洛維奇·布特列羅夫

（1828—1886）。

的結構理論一定會使得我們得到化學式，這種化學式可表示出各該化合物的分子內各原子的實在的相對排列情況，他的結構理論還能使我們確定原子們間的相互影響。

A. M. 布特列羅夫還在 1866 年即已指出，我們不應該過於從字義上去了解原子的不可分割性。他假定，原子分裂成更小的質點的過程是