

高等學校教材

物理化学简明教程

上册

印永嘉编

高等教育出版社

54.2
>35
:1

高等学校教材



物理化学简明教程

上册

印永嘉编

(EKS52/56)

2252/53

高等教育出版社

1966.2.1



本书系根据 1964 年 5 月高等教育部召开的化学专业教材编审委员会扩大会议所审订的综合性大学化学专业“物理化学教学大纲(初稿)”编写的简明教程。

全书分上下两册出版。上册包括热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、化学平衡、相律和多相平衡等五章。下册包括电化学、表面现象和胶体化学、化学动力学等三章。为便于同学巩固所学的概念和提高解题能力,书中编入较多的例题和习题。

本书可作为综合大学及高等师范学校化学专业的教科书,亦可作为高等工业学校化工系各专业的教学参考书。

物理化学简明教程

上 册

印 永 嘉 编

北京市书刊出版业营业登记证出字第 119 号

高等教育出版社出版(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

各地新华书店经售

统一书号 13070·1228 开本 850×1168 $1/32$ 印张 7 $7/16$

字数 190,000 印数 0,001—5,000 定价(5) 0.75

1965 年 12 月第 1 版 1965 年 12 月北京第 1 次印刷

序

近几年来，物理化学方面的教材情况比过去已经有了较大的改善，但一般说来，内容往往偏多、偏深，这常常是导致同学在学习过程中负担过重的一个原因，而适合同学水平的简明教程目前还是相当缺乏。因此，编者根据1964年5月高等教育部召开的化学专业教材编审委员会扩大会议的精神以及这次会议修订的综合性大学化学专业“物理化学教学大纲(初稿)”，编写了这本简明教程。

本书除绪论外，共分热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、化学平衡、相律和多相平衡、电化学、表面现象和胶体化学、化学动力学等八章，适用学时约为100学时左右。物质结构部分另有专门课程讲授，故未包括在本书范围之内。考虑到同学在学习物理化学过程中往往感到解题比较困难，所以在本书中编入了一部分例题和习题，以便巩固所学的概念和提高解题的能力。书中带有“*”号的部分属于可讲可不讲的内容。

在编写本书的过程中，编者深深感到这本书已经远远不能适应当前教育革命和教学改革的要求；特别在联系生产实际方面，虽然编者作了一些努力，但由于没有经过详细的调查研究，感性材料比较缺乏，这是本书存在的一个主要问题；另外由于编者的水平有限，不论在观点和内容方面，错误在所难免，希望使用本书的教师和广大同学能提出宝贵意见，以便今后改正。

在编写本书时，承徐国宪教授详细审阅；后来，又经杨文治(北京大学)、田昭武(厦门大学)、朱京(复旦大学)、龚舫荪(四川大学)、林俊藩(南京大学)、童有勇(吉林大学)、林森树(中山大学)等同志集体审稿，提出了许多宝贵意见；同时，还得到教研室内郑华淞、李振澄、顾月姝及李于佐等同志的许多帮助，一并在志谢。

编者 · 1965年9月

上册目录

序	vi
绪论	1
§ 0.1 物理化学的研究对象及其重要意义	1
§ 0.2 物理化学在我国的发展概况	3
§ 0.3 物理化学的研究方法	4
§ 0.4 本课程的基本内容	5
第一章 热力学第一定律	7
(一)热力学概论	7
§ 1.1 热力学的研究对象及其限度	7
§ 1.2 几个基本概念	8
(二)热力学第一定律	12
§ 1.3 能量守恒——热力学第一定律	12
§ 1.4 膨胀功	15
§ 1.5 恒容和恒压下的热量	21
§ 1.6 理想气体的内能和焓	22
§ 1.7 恒容热容和恒压热容	25
§ 1.8 绝热过程	28
思考题	35
(三)热化学	35
§ 1.9 化学反应的热效应	35
§ 1.10 恒压反应热和恒容反应热	36
§ 1.11 热化学方程的写法	38
§ 1.12 盖斯定律	40
§ 1.13 生成热	42
§ 1.14 燃烧热	45
§ 1.15 反应热与温度的关系——基尔戈夫方程	46
第二章 热力学第二定律	53
§ 2.1 引言	53
§ 2.2 自发过程的共同特征	54

08337

§ 2.3	热力学第二定律的经典表述	55
§ 2.4	卡诺循环	57
§ 2.5	可逆循环的热温商——熵的概念	62
§ 2.6	不可逆循环的热温商	65
§ 2.7	过程方向性的判断	66
§ 2.8	熵变的计算	67
* § 2.9	熵的物理意义	73
§ 2.10	功函和自由能	73
§ 2.11	用 F 和 G 判断过程的方向性	76
§ 2.12	平衡的条件	77
§ 2.13	热力学函数之间的一些重要关系式	78
§ 2.14	ΔG 的计算	80
§ 2.15	单元物系的两相平衡——克劳修斯-克拉贝龙方程	82
§ 2.16	多种物质单相体系的热力学——偏克分子数量	87
§ 2.17	化学位	91
	思考题	96
第三章 溶液		97
§ 3.1	引言	97
* § 3.2	溶液的组成表示法	99
§ 3.3	拉乌尔定律	100
§ 3.4	亨利定律	102
§ 3.5	理想溶液	106
§ 3.6	稀溶液	112
§ 3.7	不挥发性溶质的稀溶液的依数性	113
§ 3.8	非理想溶液	119
第四章 化学平衡		123
§ 4.1	引言	123
§ 4.2	平衡常数	124
§ 4.3	平衡常数的各种表示法	125
§ 4.4	气相反应中平衡混合物组成的计算示例	127
§ 4.5	液相反应中平衡混合物组成的计算示例	138
§ 4.6	多相化学平衡	140
§ 4.7	化学反应的等温方程——反应变化方向的判断	146
§ 4.8	反应的标准自由能变化	151
§ 4.9	化合物的标准生成自由能	154
§ 4.10	温度对平衡常数的影响	157
§ 4.11	热力学第三定律——绝对熵的计算	162

第五章 相律和多相平衡.....	166
§ 5.1 引言.....	166
§ 5.2 相律及其热力学推导.....	169
(一) 一组分体系.....	172
§ 5.3 水的相图.....	172
(二) 二组分体系.....	174
§ 5.4 相律对二组分体系的应用.....	174
1. 双液体系.....	175
§ 5.5 完全互溶双液体系的蒸气压-组成图.....	175
§ 5.6 完全互溶双液体系的沸点-组成图.....	178
* § 5.7 部分互溶双液体系的温度-组成图.....	186
* § 5.8 不互溶双液体系的饱和蒸气压——水蒸汽蒸馏.....	188
2. 固液体系.....	189
§ 5.9 简单低共熔混合物的体系.....	190
§ 5.10 步冷曲线——热分析法绘制相图.....	194
§ 5.11 有化合物生成的体系.....	196
* § 5.12 固相完全互溶的体系.....	202
* § 5.13 区域提纯.....	204
* § 5.14 固相部分互溶的体系.....	205
(三) 三组分体系.....	207
* § 5.15 相律对三组分体系的应用.....	207
* § 5.16 三组分体系的组成表示法.....	208
* § 5.17 二盐一水的三组分体系.....	209
附录.....	214
I. 某些元素、单质及化合物的热容, 标准生成热, 自由能以及焓.....	214
II. 在标准状况下一些有机化合物的燃烧热.....	225
III. 某些常用元素的原子量表(1959年).....	227
IV. 各种能量单位之间的关系.....	228
V. 四位对数表.....	229

緒 論

§ 0.1 物理化学的研究对象及其重要意义

辩证唯物论告诉我们，“科学研究的区分，就是根据科学对象所具有的特殊的矛盾性。因此，对于某一现象的领域所特有的某一种矛盾的研究，就构成某一门科学的对象。”^① 物理化学的研究对象就是根据化学现象中的某种特殊矛盾来确定的。

任何一化学反应总是与各种物理过程相联系着的。例如发生一化学反应时，总是有热量的吸收或放出；蓄电池中电极和溶液之间进行的化学反应是电流产生的原因；光照射照相底片所引起的化学反应可使图像显示出来；二原子分子中两个原子之间的振动强度增加将减弱原子之间的键力，当振动强度超过一定的界限时，此分子就分解——亦即发生化学反应；两种物质之间的化学反应，一定要经过这两种物质的分子之间的碰撞方能发生等等。这样的例子还可举出很多很多。在所有这些情况下，物理现象和化学现象总是紧密地联系着的。所以，物理化学就是研究化学现象和物理现象之间的相互联系，以便找出化学运动中最具有普遍性的一般规律的一门科学。

研究物理化学的目的，是为了解决生产实践和科学实验向化学提出的理论问题，从而使化学能更好地为生产实践服务。那末生产实践和科学实验不断地向化学提出了哪些理论问题呢？大体说来，主要有以下三个方面的问题：

(1) 化学反应的方向和限度问题。在指定的条件下一个化学

^① 《毛泽东选集》第一卷，人民出版社，1952年版，第297页。

反应能不能自动进行,向什么方向进行,进行到什么程度就不能进行了,外界条件对反应的方向和平衡的位置有什么影响等等。这些问题的研究,属于物理化学的一个分支,叫做化学热力学。

(2) 化学反应进行的速度和机理问题。——化学反应的速度有多快,反应究竟是如何进行的(即反应的机理),外界条件(如浓度、温度、催化剂等)对反应速度有何影响,如何能控制反应的进行,要它快就快,要它慢就慢。这些问题的研究,属于物理化学的另一个分支,叫做化学动力学。

(3) 物质的性质与其结构之间的关系问题。现代生产和科学技术的发展,不断向化学提出要求,要求化学能提供各种具有特殊性能(如耐高温、耐低温、耐高压、耐腐蚀等)的材料。如何能根据物质的结构的知识,在合成人们所需性能的新材料方面提供方向和线索;另外要了解化学热力学和动力学的本质问题,亦必须了解物质的内部结构。这些问题的研究就是物理化学的另一个分支——物质结构的任务。

显然,上述这些问题的研究和解决具有重要的意义,它是实现新的工艺过程和改进旧的工艺过程的定量基础。物理化学的研究成果,对现代基本化学工业,如接触法制备硫酸,氨的合成和氧化,以及其他许多重要化学工业的整个生产过程的建立,起了重要的作用。在基本有机合成工业、化学纤维工业、合成橡胶工业及其他国民经济部门(如冶金工业、石油的精馏、建筑材料的生产、以至农业和制药工业等)中,物理化学研究的重要性正在日益增长。应当着重指出,生产实际问题往往是比较复杂的,一个问题的解决,常常需要综合运用物理、化学以及其他科学部门的各项成就,过分渲染物理化学重要性的做法是错误的。

物理化学与化学中的其他部门(如无机化学、分析化学、有机化学等)之间有着密切的联系。无机化学、分析化学、有机化学等

各有自己特殊的研究对象，但物理化学则着重研究更具有普遍性的，更本质的化学运动的内在规律性。物理化学研究的基本问题亦正是其他化学部门最关心的问题。现代无机化学、分析化学和有机化学在解决具体的问题时，在很大程度上常常需要利用物理化学的规律性和方法；而物理化学所研究的具体对象则不是无机物就是有机物。由此看来，物理化学与无机化学、分析化学、有机化学等的关系是十分密切的。

§ 0.2 物理化学在我国的发展概况

大约在 100 多年以前，物理化学就已经形成为化学中的一个独立分支。但在解放以前的旧中国，由于帝国主义的侵略和反动政府的腐败无能，使得工农业生产水平长期处于落后状态，科学事业根本得不到重视和发展，科学只不过是反动统治的点缀品而已。对于化学中的一个分支——物理化学来说，情况亦不例外。那时只有极少数的物理化学家做过一些零星的工作，而且其中大部分还是在国外的研究条件下做出来的。当时在大学中的物理化学课程的教学内容亦比较陈旧，培养出来从事物理化学工作的人才更是少得可怜。

新中国的成立，给中国社会带来了翻天覆地的变化，也给我国的科学事业带来了新生。我国的物理化学也只是在解放以后才有了真正的发展。在党的发展科学事业的方针的正确指导下，特别是我国社会主义建设的高速度发展，向物理化学提出了许多亟待解决的问题，大大促进了物理化学的发展。所以从建国以来到现在，虽然只有短短的十几年，但是物理化学方面的发展，不论在数量上还是在质量上都远远超过了解放前几十年的总和。例如在物质结构方面就做了相当数量的工作，仅在 1963 年的全国物质结构会议上，就提出了一百多篇论文，其中在化学键理论和结构化学的

某些方面,做了系统的研究工作。在化学动力学方面,不论是均相反应动力学或高分子反应动力学的研究,都有了一定的成绩;特别是多相催化动力学的研究,在基本化学工业、石油工业和水煤气合成等工业的带动下,有了很快的发展。由于电解工业和化学电源工业的迅速发展,亦大大促进了电化学方面的发展,取得了不少成绩。其他像溶液理论、胶体化学等方面亦都有比较显著的成绩。有些空白部门如热化学、放射化学等亦都建立了研究基地,有了良好的开端。1958年以后,我国物理化学的发展和其他科学技术部门一样,进一步做到了立足于国内,结合我国的实际需要,把研究成果应用到建设实践中去。当然,现在我国物理化学的发展水平还远不能满足社会主义建设的需要,但是,可以预期,随着我国社会主义革命和社会主义建设的深入发展,我国物理化学亦必将有更快的发展,在不太长的时期内,攀上世界科学的高峰。

§ 0.3 物理化学的研究方法

物理化学既然是自然科学中一个独立的分支,那末一般的科学研究方法对物理化学当然也是完全适用的。物理化学的发展历史证明,物理化学的发展是完全符合“实践—理论—实践”的认识过程的。

科学研究的方法,首先是观察客观现象,或者是在一定条件下重现自然现象(做实验),从大量的科学实验事实和生产实践的知识,总结出它的规律性,以一定的形式表达出来,这就是定律。这种定律还只是客观事物规律性的描述,这时还不能了解这种规律性的本质和内在原因。为了解释这种定律的内在原因,就需要根据已知的实验事实 and 实际知识,通过思维,提出假说,来说明这种规律性存在的原因;根据假说作逻辑性的推理,还可预测客观事物新的现象和规律,如果这种预测能为多方面的实践所证实,则这种

假说就成为理论或学说。但随着人们实践范围的扩大以及人们认识客观世界工具的改进(即实验技术的改进),又会不断提出新的问题和观察到新的现象,当新的事实与旧有理论发生矛盾,不能为旧理论所解释时,则必须对旧理论加以修正,甚至抛弃旧理论而建立新的理论。这样,人们对客观世界的认识又深入一步。应当着重指出,在整个认识过程中,实践是第一位的,辩证唯物论的认识论从来就“强调理论对于实践的依赖关系,理论的基础是实践,又反过来为实践服务。”“真理的标准只能是社会的实践”。^①因此,在物理化学的研究中,应当充分重视实验的重要性,任何认为物理化学是专搞理论因而轻视实验的想法都是错误的。

物理化学的研究方法,除必须遵循一般的科学方法以外,由于研究对象的特殊性,还有其特殊的研究方法。首先是实验的研究方法,研究化学反应随时间进行的规律,研究化学平衡的规律,研究物质的性质与外界条件的关系,各种物理化学常数的测定等等。在这些研究中,除常用的化学方法以外,还经常采用物理学中一系列的实验方法如电磁学方法,光学方法等。

对物理化学规律的理论上的理解则是建立在理论物理方法的基础上的,这些方法是热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。在本课程中主要是应用热力学的方法,有时亦涉及到统计力学的一些基本概念,至于量子力学方法在本课程中不作介绍。

§ 0.4 本课程的基本内容

物理化学的内容非常广泛,在近二三十年以来,由于生产和科学技术发展的促进,物理化学的发展非常迅速,有些分支实际上已成为独立的学科,因此在本课程中要对物理化学的内容作一全面

^① 《毛泽东选集》第一卷,人民出版社,1952年版,273页。

的介绍是不可能的。本课程只是对化学热力学和化学动力学的基本内容作一些讨论，但是侧重在化学热力学方面。至于物质结构则另有课程专门讲授，本书不再讨论。在本课程中共分八章：(1)热力学第一定律，(2)热力学第二定律，(3)溶液，(4)化学平衡，(5)相律和多相平衡，(6)电化学，(7)表面现象和胶体化学，(8)化学动力学。

在这里需要说明两点：第一，任何一门学科的分支是根据研究对象的特殊性来区分的。但是由于客观实在的物质运动都是复杂的和统一的，因此这种区分总是相对的和有条件的。物理化学亦是如此。所以物理化学中各分支之间往往是相互联系相互交叉的。具体地说，在本课程中各章节的内容亦往往是相互联系的，常常一章的内容与以前各章的内容有联系，希望同学在学习时加以注意。第二，学习物理化学的目的是为了应用，通过学习能应用所学的理论 and 知识来解决生产实际和科学实验中的问题。但是从学了理论到能运用理论来解决实际问题，往往还有一实践的过程，因此我们在学习时应当尽可能多的联系实际，方能真正掌握所学的理论 and 知识。

第一章 热力学第一定律

(一)热力学概论

§ 1.1 热力学的研究对象及其限度

热力学是研究能量相互转换过程中所应遵循的规律的科学。它研究在各种物理变化和化学变化中所发生的能量效应；研究在一定条件下某种过程能否自发进行，如果能自发进行，则进行到什么程度为止(就是变化的方向和限度问题)。热力学在发展初期，它只是研究热和机械功之间相互转换的关系，这问题是随着蒸汽机的发明和使用所引起的；至于其他形式的能量，最初几乎不在热力学的研究范围以内。但随着电能、化学能、辐射能及其他形式的能量的发现和研究，它们亦逐渐地纳入了热力学的研究范围。

热力学的一切结论主要是建立在两个经验定律的基础上的。这两个定律就是热力学第一定律和热力学第二定律。这两个定律是人们经验的总结，它的正确性是由无数次的实验事实所证实，它不能从逻辑上或其他理论方法来加以证明。至于本世纪初所发现的热力学第三定律，它的基础就远没有第一定律和第二定律广泛了，但是对于化学平衡的计算，却具有重大的意义。

热力学在化学过程中的应用就构成“化学热力学”这一门学科。化学热力学主要研究和解决的问题例如有：

- (1)判断某一过程是否可能进行；
- (2)在一定条件下确定被研究物质的稳定性；
- (3)确定从某一化学过程所能取得的最大产量的条件。

这些问题的解决,无疑将对生产和科学发展起着巨大的推动作用。

虽然热力学的应用是如此广泛和重要,但我们应当看到,它并不是万能的,热力学也还是有它的局限性。首先,热力学的研究对象是具有足够大量质点的体系,即物质的宏观性质,因而对物质的微观性质即个别或少数分子、原子的行为,热力学就无法解答。其次,对热力学来说,只需知道体系的起始状态和最终状态以及过程进行的外界条件,就可进行相应的计算,它不依赖于物质结构的知识,亦无需知道过程进行的机理,这是热力学所以能简易而方便地得到广泛应用的重要原因;但亦正是由于这个原因,热力学对过程之能否自发进行的判断,就只是知其然而不知其所以然,只能停留在对客观事物的表面了解而不知其内在原因。第三,在热力学所研究的变量中,没有时间的概念,所以它不涉及过程进行的速度问题。它只能告诉我们过程能不能自发进行,以及进行到什么程度为止;至于过程在什么时候发生,到什么时候停止,热力学无法预测。

§ 1.2 几个基本概念

(1) **体系和环境** 将某一事物的一部分物体从其他部分划出来,作为我们研究的对象,这一部分物体,我们称为“体系”。体系以外的部分就叫做“环境”。体系和环境之间,一定有一个边界,这边界可以是实在的物理界面,亦可以是虚构的界面。根据体系和环境的关系,热力学体系可分为三种:

(i) **开敞体系**。这种体系与环境之间既有物质的交换,亦有能量的交换。

(ii) **密闭体系**。这种体系与环境之间没有物质的交换,只有能量的交换。

(iii) **隔绝体系(或称孤立体系)**。这种体系与环境之间既无物

质的交换,亦无能量的交换。

我们究竟选择哪一部分物体作为体系并没有什么一定的规则,而是完全根据客观情况的需要,为了处理问题的方便。

(2)状态和状态性质 某一热力学体系的状态是体系的物理性质和化学性质的综合表现。规定体系状态的性质称为状态性质(又称为状态函数)。这些性质都是宏观物理量,如质量、温度、压力、体积、浓度、密度、粘度、折光率等等。这些性质中只要有任意一个发生了变化,我们就说体系的热力学状态发生了变化。这些性质可以分为两类:

(i)容量性质。这种性质的数值与体系中物质的数量成正比;这种性质在体系中有加和性,即整个体系的容量性质的数值,是体系中各部分该性质数值的总和。例如一个瓶中气体的体积是瓶中各个部分气体体积的总和。所以体积是体系的容量性质。其他尚有质量、热容量等等亦是容量性质。

(ii)强度性质。这种性质的数值与体系中物质的数量无关;这种性质在体系中没有加和性,而是整个体系的强度性质的数值与各个部分的强度性质的数值相同。例如一个瓶中的气体的压力与瓶中各个部分气体的压力是相同的,而不能说气体的压力是各个部分气体压力之和。所以压力是体系的强度性质。其他尚有温度、粘度、密度等等亦是强度性质。有时往往两个容量性质之比就成为体系的强度性质,如密度(质量与体积之比)、克分子体积(体积与克分子数之比)、比热(热容量与质量之比)等等均是。

应当着重指出,体系的热力学状态性质只说明体系当时所处的状态,而不能说明体系以前的状态。例如一大气压下, 50°C 的水,只说明这时体系(即水)处于 50°C ,但不能知道究竟这 50°C 的水是由 100°C 冷却而来,还是由 0°C 加热而来。由于状态性质的这一特点,因此当体系由某一状态变化到另一状态时,体系中状态

性质的变更就只取决于体系的起始状态(以下简称始态)和最终状态(以下简称终态),而与体系变化的途径无关。例如我们将一杯水由 0°C 加热到 50°C ,则水的温度变更就只由 0°C (始态)和 50°C (终态)所决定,即 $\Delta T = (50^{\circ} - 0^{\circ})$;至于究竟 0°C 的水是用酒精灯加热,还是用电炉加热,还是将水加热到 100°C 再冷到 50°C 的等等,都对温度这一状态性质的变更值没有影响。明确这一点很重要,既然体系状态性质的变化只由体系的始态和终态所决定,而与变化的途径无关,那么状态性质的变化,在数学上说来就应当是一全微分。这就给热力学中的数学处理带来很大的方便。

另外还应当注意到,体系的状态性质之间不是互相独立无关而是互相有关联的,如果体系的某一状态性质发生了变化,那么至少将会引起另外一个状态性质,甚至好多个状态性质也发生变化。例如理想气体在温度一定的条件下,其压力增大一倍,就必然引起气体的体积缩小一倍。既然体系的状态性质之间互相有关联,所以要规定一个体系的热力学状态,并不需要确定所有的状态性质,而只需要确定几个状态性质,就可规定体系的状态,因为几个状态性质的确定,其他的状态性质亦就随之而定了。究竟规定体系的状态需要确定几个状态性质,热力学本身并不能预见,这只有依靠经验。经验告诉我们,对于纯物质单相体系来说,要规定它的状态,需要有三个变数(或者说三个状态性质),一般采用温度、压力和克分子数(T, p, n);当克分子数固定(即为密闭体系)时,只需要两个状态性质(如温度和压力)就能规定它的状态。对于多种物质组成的体系,要用 $T, p, n_1, n_2, \dots, n_s$ (假定体系有 s 种物质)来描述它的状态。

(3)过程和途径 体系状态所发生的一切变化我们均称为“过程”。如果体系的状态是在温度恒定的条件下发生了变化,则此变化称为“恒温过程”;同理在压力恒定的条件下,体系状态发生了变