

物理化学及胶体化学

上 册

張江树等編

高等教育出版社



物理化学及胶体化学

上册

張江樹等編

高等教育出版社

本書是按照前高等教育部 1955 年审定的高等工业学校化工专业的物理化学及胶体化学教学大纲編写的，本書經教育部审定为高等工业学校化工专业的試用教材。

本書分上下两册出版由华东化工学院張江树主編，陳霖、張潤庠、陈学讓、陆兆鏐执笔。各章習題由吳树森彙編。

本書除供高等工业学校化工类各專業作为試用教材外，也可供綜合大学化学系以及化学工业各部門的科学研究人員参考。

物理化学及胶体化学

上册

張江树等編

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺 7 号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 054 号)

京华印書局印裝 新华書店發行

統一書号 15010·791 開本 850×1168¹/₃₂ 印張 9⁹/₁₆ 插頁 1

字數 233,000 印數 0001—7,000 定價 (6) 1.10

1959 年 6 月第 1 版 1959 年 6 月北京第 1 次印刷

序

本書系受前高等教育部委托，由华东化工学院物理化学教研組部分教师执笔，为高等工业学校一般化学工艺专业的物理化学教本。据根教学时间的分段，以上下二册出版。取材选自国内外各种物理化学教本及参考書，語句圖表，有部分即自原書移来，未有变动；故本書之成，实际是編写与編輯相間，特在此处申明，以免犯掠美之嫌。

全書除緒論外，共分十九章，由陈之霖(第三章、第十四—十九章)、張潤庠(緒論、第六—十章、第十三章)、陈学讓(第一、二章)、陆兆鐸(第四、五、十一、十二章)执笔。各章習題由吳树森彙編。張江树負全書校閱之責。

人名音譯尽量采用国内比較通用者，另于全書之末，附有对照表，以便檢查。名詞以国家頒布者为主，非万不得已，不采用非頒布名詞，或自立新名，亦于全書之末，附刊对照表，以便核对。

教学二次革命正在全国进行，各科教材內容均应很好的結合实际生产，因編者和校閱者一般均缺乏工艺知識，尤其与生产劳动联系不够，所以在这方面尚不能有比較徹底的改革。即以旧有材料說，取舍不当，叙述不濟，甚至錯誤，恐亦难免。希望讀者随时指正。如本書有再版需要，当于再版时修改更正。

在本書的編写和試用过程中，除教研組和教材供应科各位先生曾給以極大支援外，特別得到了馬振雄、周潤培、竇啓榮三先生的帮助，統在此处志謝。

編者

一九五八年九月

上册目录

序	viii
緒論	1
0-1. 物理化学的内容和任务	1
0-2. 物理化学的研究方法	2
0-3. 物理化学发展简史	4
第一章 原子结构	6
1-1. 原子中的电子	6
1-2. 原子核中的其他组成	7
1-3. 电子的量子性质	9
1-4. 光电效应	9
1-5. 康普顿—吴有训效应	12
I. 原子外层结构	13
1-6. 氢原子光谱	13
1-7. 波尔学说与氢原子模型	16
1-8. 电子碰撞实验	21
1-9. 索米菲尔的量子条件	22
1-10. 空间量子化	24
1-11. 电子的自旋量子数	26
1-12. 保里不相容定理与原子中电子的排列	26
1-13. 原子外层电子与门捷列夫的周期表	27
1-14. 量子力学的发展	33
1-15. 量子力学与希米丁格尔方程式	35
II. 原子核	39
1-16. 放射元素	39
1-17. 放射系	40
1-18. 同位素现象	42
1-19. 原子核结构	44
1-20. 原子核的人工分裂	45
1-21. 原子的结合能	48
1-22. 原子核的分裂	52
1-23. 原子核剖裂的条件	54

01153

1-24. 原子反应堆的构造	58
1-25. 示迹原子	59
1-26. 我国原子工业的发展	69
第二章 分子结构与化学键	61
2-1. 緒論	61
2-2. 介电常数	62
2-3. 極化	63
2-4. 克分子極化	65
2-5. 克分子折射度	67
2-6. 等張比容	70
2-7. 分子光譜	72
2-8. 轉动光譜	74
2-9. 振轉光譜	77
2-10. 綜合散射光譜	84
2-11. 化学键的本性	88
2-12. 离子键	89
2-13. 共价键	91
2-14. 共价键的理论基础	92
2-15. 双键与叁键	99
2-16. 分子間力	101
第三章 气体	106
3-1. 緒論	106
3-2. 气体的基本定律	107
3-3. 通用气体常数	108
3-4. 气体分子运动学說	109
3-5. 气体分子速度的分布定律	111
3-6. 能量分布定律	113
3-7. 气体的粘滯性	114
3-8. 气体的热容	116
3-9. 实在气体	118
3-10. 气体和蒸气的分子量	122
3-11. 气体的液化	124
3-12. 对比方程式和对应状态	127
第四章 晶体	131
4-1. 緒論	131
4-2. 晶体内部结构的研究方法	132
4-3. 晶体内部结构的类型	135

4-4. 晶体结构的一般规律	138
4-5. 离子晶体及离子半径	141
4-6. 共价键晶体	145
4-7. 分子晶体	146
4-8. 金属	148
4-9. 真实晶体	149
4-10. 晶格能	151
4-11. 晶体的热容	154
第五章 液体	159
5-1. 液体的本性和结构	159
5-2. 液体的内压	161
5-3. 液体的粘度	162
5-4. 液体的表面张力	164
5-5. 液体的蒸气压	166
5-6. 无定形状态(玻璃体状态)	169
第六章 热力学第一定律	172
6-1. 緒論	172
6-2. 可逆过程和最大功	174
6-3. 热力学第一定律	176
6-4. 热函	178
6-5. 热容	179
6-6. 焦耳实验	180
6-7. 第一定律对于理想气体的应用	181
6-8. 例: 理想气体的计算	183
6-9. 热效应——盖斯定律	184
6-10. 生成热和燃烧热	186
6-11. 热效应与温度的关系——基尔戈夫定律	187
6-12. 测量热效应的方法	190
第七章 热力学第二定律	193
7-1. 緒論	193
7-2. 卡诺循环	195
7-3. 熵	197
7-4. 熵的计算	199
7-5. 孤立系统的熵变	200
7-6. 熵和平衡	202
7-7. 功函和自由能	206
7-8. 化学反应的热力学	206

7-9. 吉布斯-盖姆荷茨方程式	207
7-10. 温度和压力对熵的变化	208
7-11. 热力学关系的计算	209
7-12. 焦耳-汤姆逊效应(节流效应)	210
7-13. 热力学计算例题	213
7-14. 热力学第二定律的统计性(熵和或然率)	216
7-15. 偏微克分子数量: 偏微克分子体积	216
7-16. 偏微克分子数量的测定	219
7-17. 化学位	221
7-18. 单组分相变时的平衡(克萊普朗方程式)	222
7-19. 克劳齐烏斯-克萊普朗方程式	223
7-20. 温度对蒸发热的关系	225
第八章 溶液	228
8-1. 緒論	228
8-2. 溶剂饱和和蒸气压的下降——拉烏尔定律	230
8-3. 稀溶液的沸点升高	231
8-4. 稀溶液的冰点降低	233
8-5. 渗透压	235
8-6. 渗透压的热力学计算	236
8-7. 溶质分子量的测定	237
8-8. 理想溶液	238
8-9. 实际溶液对理想溶液的偏差	239
8-10. 逸度	240
8-11. 活度	243
8-12. 二元溶液的液相和气相组成	245
8-13. 二元溶液的蒸馏	248
8-14. 精馏	252
8-15. 部分互溶液系的蒸气压和蒸馏图	253
8-16. 不互溶液系的饱和蒸气压; 蒸气蒸馏	256
8-17. 固体在液体中的溶解度	257
8-18. 部分互溶液体的溶解度	259
8-19. 气体在液体中的溶解度——亨利定律	261
8-20. 溶解热	262
第九章 化学平衡	267
9-1. 質量作用定律、平衡常数	267
9-2. K_c , K_n , K_f 和 K_a	268
9-3. 化学反应的等温式(范特-荷甫方程式)	273
9-4. 标准自由能	275

9-5. 平衡常数与温度的关系	276
9-6. 多相化学平衡	280
9-7. 化合物的生成自由能(或标准自由能)	281
9-8. 反应的自由能变化和平衡常数的间接计算法	282
9-9. 从热数据求平衡常数	283
9-10. 热力学第三定律	283
9-11. 用标准熵和反应物的生成热计算化学平衡常数—— 捷姆金和许华兹曼法	289
9-12. 化学亲力和自由能变化	291
附录	294
表 I	294
表 II	295
表 III	296
表 IV	298

緒 論

0-1. 物理化学的内容和任务

物理化学是据根各种化学现象及事实，通过物理学原理和实验，找出化学变化的基本规律的科学，它是一门丰富而独立的科学。

物理化学内容包括几个主要部分：物质结构、化学热力学、溶液、电化学、化学动力学及催化作用和胶体系统等。其中每一部门又包括许多项目。

物质结构部分包括原子和分子结构的学说及物质聚集状态的理论。原子结构学说应属于物理学的范畴，为着彻底了解原子生成分子、化学键的本性以及分子构造诸问题，在物理化学中讨论原子构造学说也还是必要的。聚集状态理论的主要内容物质在气态、固态及液态中的结构和重要性质。

化学热力学的研究对象为能量从一种形态转变为其他形态的规律性，它是建筑在热力学两个基本定律上的。根据第一定律研究各种化学变化中热量平衡及一般能量互变的基本法则，从而计算放出或吸收的热量，并断定外界条件变化时，对上述关系的影响。根据第二定律可以决定自动过程进行的方向及其限度，即平衡的条件。同时研究外界条件对平衡移动的影响。溶液理论研究溶液的本性和结构，叙述溶液的性质与其成分的关系。浓度、温度及其他因素对溶液性质的影响。

电化学研究的主要对象为能够产生电能的化学反应和需要用去电能的化学反应，其牵涉面极广，本书所讨论者为电解质溶液的

性質,如导电度,电解过程,电极电位,电池的功及金属电化腐蚀作用等项目。

化学动力学研究化学反应的速度,以及各种因素对反应速度的影响。催化作用也包括在这部分内。物理化学中两个主要问题就是应用热力学研究化学平衡,应用动力学研究化学反应速度问题,两者缺一不可,单凭热力学是不够的。

近年以来,胶体化学的发展很快,应用亦很广,常把它作为一门独立的课程,但在本书中仍把它与物理化学合为一编,至于胶体化学的发展简史和绪论,则将在第十四章中谈到。

物理化学的知识对于化学工程师来说,具有极重大的意义。工程师们在掌握了物理化学的各种定律和实验知识,了解了化学变化的机理后,就能充分运用自然财富,选择最适宜的工艺过程及过程进行时最有利的条件来控制生产。例如根据液体饱和蒸气压随着温度而变化,及液态溶液的组成与其饱和蒸气组成不同的事实,就产生了蒸馏与精馏的过程。掌握了溶解度与温度的关系,使我们能确定了结晶过程的最有利条件。又如金属的电解分离或精制是依靠电化学定律而成功的。所以只有深入研究物理化学,运用物理化学的原理和方法,才能促使化学工程师在实际生产中创造或改进化学企业中的工艺过程。物理化学不仅具有重要的理论意义,而且也很重要的实用价值。

0-2. 物理化学的研究方法

物理化学既然是一门独立的科学,一般的科学方法当然也完全适用于物理化学的研究。科学方法第一步是观察客观现象,忠实地记录下来。待累积了许多实验事实,再从中找出普遍性的规律,形成一种简明的经验定律。这种定律并不能解释自然界的现象,它是一种客观事物的描述。要解释这些事实,说出它们发生的

原因,必須拟出一套假說。从这些假說可以寻出邏輯性的預測,如果此种預測再与設計的实验事实符合,則就成了理論。假說或理論不仅能預測未知的事实,还可以把不同的实验联系起来,使科学知識系統化。这样,我們就从感性認識开始,提高到了理性認識。这就是馬克思主义的唯物辯証法原理。

理論不是永远不变的,如果随着时代的进展,旧的理論不能解釋新的事实时,就应该加以修正或創立新的理論,这样,科学才得日新月异,从相对真理漸漸接近了絕對真理。

在討論各部分物理化学时,我們还須引用各种特殊的理論研究方法,如統計力学,量子理論和热力学等方法。統計力学就是应用或然率的定律来研究含大量質点的系統的一种方法。有些直接量度的因素如压力、溫度等的产生,是許多分子的集体作用。分子和容器碰撞發生动量的变化率,压力就是在單位面积上这些动量变化率的总和,是統計的結果。同样,溫度也是許多具有不同速度的分子进行毫无秩序运动的統計結果。所以系統外在表現的宏观現象都是內在微观的統計結果,研究这些現象必須引用統計力学的方法。

量子学說是以能量仅能以量子的整倍数进行互换为基础而發展起来的。它在研究低溫时的热容量,原子学說,光譜理論和分子結構方面均能得到滿意的解釋。最近量子学說已發展成为非常复杂的量子力学和量子統計学了。

普通热力学的研究对象是宏观的系統,并不涉及質点的結構,是以人类經驗概括出来的两个定律为基础的。利用这些定律可以找出物系变化时的特性函数变值,而由此寻出許多普遍性的結論。热力学方法主要应用于热化学,化学平衡,溶液理論,电化学等方面。在本課程中特別着重热力学方法,在个别章节中介紹些統計力学和量子力学的基本概念。关于后两种方法的繁复数学推导和

計算應屬於物理化學專門化的學程，已不屬於本學程的範圍了。

0-3. 物理化學發展簡史

世界上第一個物理化學家是俄國的M. B. 羅蒙諾索夫(1711—1765)。他根據自己所做的許多物理化學(在當時還沒有物理化學這個名詞)研究的結果，講授物理化學課程，並為學生安排實驗。羅蒙諾索夫在物理化學方面的研究是多方面的，其中最重要的是羅蒙諾索夫的物质不灭原理。他提出化學原子的概念，從這種觀點就得到熱的運動本性，否認了當時熱質論的唯心觀念。根據他的概念，當質點的轉動完全停止時，就達到了最冷的程度，即低溫的極限，現在稱為絕對零度。他還確定熱自動地從較冷的物體傳到較熱的物體是不可能的。羅蒙諾索夫描述空氣中原子的紊亂狀態，與我們近代物理學中所說的情況非常接近，並從實驗發現波義耳定律對高壓空氣是不適用的。他還研究製備溶液時的放熱和吸熱現象、溫度對溶解度的關係、溶液濃度增加會引起冰點的繼續下降等工作。

門捷列夫(1834—1907)所創立的著名的週期律對於物理化學的發展、以及對一般的化學發展、均有極大的意義。週期律使我們對於元素的許多經驗性質系統化，並能預測未知元素及其化合物的性質，指示了找尋新元素的途徑。近代原子構造理論也是在元素週期律的基礎上發展起來的，同時這些發展又說明了週期性的物理原因。

蓋斯(1802—1850)是熱化學的奠基者之一。蓋斯定律是熱力學第一定律的應用。

近世紀來研究多元系統(合金、鹽類及有機化合物等物系)的物理化學分析法是庫爾納柯夫(1860—1940)創立的，他所設計的高溫計擴大了熱分析的應用範圍。這種方法是與結構的顯微法結

合起来的,他能反映出合金内部构造的特点,并用概括各种实验数据的图示法,使我们能够确定各种系统的基本性质。

下面诸学者对物理化学各部分的发展也起了很大的作用。在溶液方面,柯诺华洛夫(1856—1929)有很大的贡献。他确定(1)在组成蒸气压曲线的最大点或最小点上,液相的组成和气相的组成是相同的;(2)若增加溶液中某一成分能使蒸气总压增加,则该成分在气相中的相对含量即大于液相中的相对含量。吉布斯(1839—1903)奠定了多相系统的热力学理论的基础,他导出多相平衡系统的独立成分数,相数和自由度三者的简单关系,从而丰富了冶金,地质和化工方面的应用。范特-荷甫(1852—1911)创立稀溶液理论,在化学平衡和动力学方面也有不少贡献。热力学第三定律是建筑在涅伦斯特(1864—1941)的热定理上的,他还建立电化学理论基础。阿累尼乌斯(1859—1927)创立电离学说。格莱姆(1805—1869)创立了胶体物质独特的研究方法,韋曼(1879—1935)更提出胶体状态较为明确的概念。

我国化学家在物理化学方面也有相当贡献,读者可参阅“化学世界”第九卷第九期及第十期(1954),顾翼东著“中国化学家对于物理化学的贡献”。

在第一个五年计划中,已规定着中国科学院的重点研究工作,如原子能和平利用的研究,抗生素的研究,高聚合物的研究,石油的研究等,并着重研究有关国家建设和各部门的科学发展中带关键性和普遍性的问题。高等学校也应在密切结合教学任务的条件下,组织和提高科学研究工作。我们相信,物理化学也将随着国家经济建设的發展而向前迈进。

第一章 原子結構

远在公元前五世紀，希腊哲学家德謨克里特就提出物質是由最小的微粒所組成的見解(但他純粹是想象出来的)，但没有实验証明，因此也就缺乏了科学根据。直到十八世紀末叶与十九世紀初期，科学家根据了实验的事实，开始接触到物質結構的实質。如苏联科学家罗蒙諾索夫首先提出每种物質都具有最小的單位，其性質与該物質(元素)相同，称为原子。英国科学家道尔顿根据化合当量概念，建立了原子学說。虽然原子学說的成立，解釋了当时許多化学中的定律，但是由于当时的实验条件困难，还不能对原子的实質得到进一步的闡明。而且这个学說中的某些假定，如原子是不可分的最小單位，在其后科学的發展中，也都証实了是不准确的。

1-1. 原子中的电子

原子不是不可分离的最小單位。1889年法拉第的实验就証明了原子是具有电的性質的，并且对任意的电解質，只要通过相等的电量 $[F=96490 \text{ 庫倫}]$ ，就可解离該物質 1 克当量。斯托耐与海尔摩斯根据这个概念，把 F/N 称为电子。

不同价数的正离子，均可与 nF/N 的电子相結合，中其 n 是一个整倍数。其后自放射性元素及真空放电等实验，直接的証实了电子的存在，明确了它是原子的組成。1897年威尔逊用霧室的油滴实验求出电子的电荷为

$$e = 4.802 \times 10^{-10} \text{ e. s. u. } \textcircled{1}$$

或

$$e = 1.602 \times 10^{-20} \text{ e. m. u. } \textcircled{1} \quad (1.1)$$

(1) e. s. u. 称为静电單位，e. m. u. 称为电磁單位。

这个电子电荷是实验中求出的最小單位值，其他电荷数值均为这个电荷值的整倍数。这个值与斯托耐电解实验中求出的值非常相符，把它与电解质中离子带电性質比較一下，我們就可知道电荷值是成比例跳跃增加的，而不是連續增加的。

电子的質量是湯姆逊在 1903 年利用电子在垂直电场运动时产生的位移求出的，电子的电荷对电子質量的比值为

$$\frac{e}{m_0} = 5.274 \times 10^{17} \text{ e.s.u./g} \quad (1.2)$$

把(1.1)式中的电荷 e 代入，則得

$$m_0 = 9.108 \times 10^{-28} \text{ g}$$

所得的结果与其他实验方法求出的 $\frac{e}{m_0}$ 值亦很相符^①。

1-2. 原子核中的其他組成

电子的發現，使我們归納到原子的另一部分組成是带正电的离子。但由于当时科学家們惑于道尔頓学說中許多假設的正确性，还不敢公認原子是可破离的。直到 1898 年，居礼夫妇發現放射性元素后，科学家們方一致認識了原子結構的复杂性，其后再由

① 但必須指出我們考慮 $\frac{e}{m_0}$ 值是指靜电荷質量 m_0 ，但在湯姆遜实验中，电荷的速度約在 3×10^9 厘米左右。同時我們還發現到，当电荷速度愈大，則 $\frac{e}{m}$ 值减小，这种变化并不是由电荷的改变而引起的，而是由于电荷的質量依照运动速度改变而来的。根据爱因斯坦相对論公式：

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{V}{c}\right)^2}}$$

式中的 m 表示运动質量， V 为电子速度， c 为光速，而 m_0 則称为“靜止質量”。在电子速度小于 10^9 厘米/秒时， m_0 与 m 的相差不超过 1%，因此在湯姆遜实验中，需要考虑靜止質量的校正。例如在放射元素中，电子的速度几达到光速的 99.8%，因此它的运动質量就为靜止質量的 16 倍。

一系列的其他實驗，如在研究稀薄氣體中放電的結果，發現了原子中存在一種帶正電的最小單位，稱為質子。它的質量與氫原子相等。又從湯姆遜測定 e/m_0 的實驗中，已知電子重量是如此的的小，遂推出原子中大部分的質量是與帶正電荷的質子相結合的結論。

1911 年盧瑟福根據由鐳放射出的 α 粒子在入射金箔片時發生的偏移，首先提出了原子核的概念：就是原子中的正電荷是集中在一個極小的空間，它的直徑約為 10^{-12} 厘米，稱為原子核。核外電子按照一定的次序，圍繞原子核分層排列。此外他並且根據 α 粒子反射後的偏移角度，在量的方面測出各種原子中的原子核帶有的電荷 Z' ，所測的結果與門捷列夫周期表中的原子序 Z 十分相近。

	Cu	Ag	Pt
Z	29.3	46.3	77.4
Z'	29	47	78

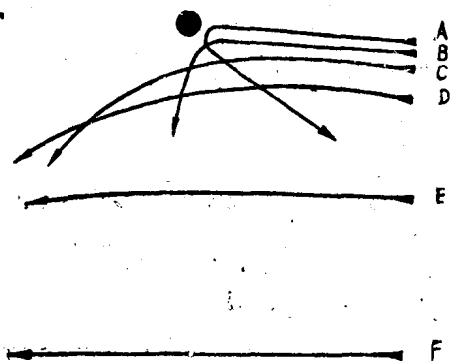


圖 1-1. α -粒子的散射。

此外，這些數值亦與摩賽萊用 X 光波長求出的各原子的原子序相符。

此後，在其他的實驗中，非但證明了原子核中有質子存在，並且還發現了中子以及其他粒子的存在。我們將在原子核中再詳細的討論它。