

物理化学

尙仰震編著

高等教育出版社



物 理 化 学

尙 仰 震 編 著

高 等 教 育 出 版 社

本書是根据前高等教育部 1955 年颁布的农学院土壤、农化系的物理化学及胶体化学教学大纲编写的。原来编写的目的是作为农学院的试用教材，经过教学改革后，本书作为教本已不合适，但目前国内自编的物理化学书籍尚感不足，本书作为一般参考书仍有一定的价值。

全书共分十三章，对物理化学各方面的基本概念都作了初步的介绍，在内容安排上力求结合实际，深入浅出，使初学者易于阅读，这是本书的一个特点。

本书除供农学院学生作为参考书外还可供工学院、师范学院、专科学校等同学以及各有关专业教师等作参考用。

物 理 化 学

尚 仰 震 編 著

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)

京華印書局印刷 新华書店發行

統一書号 13010-559 開本 850×1168¹/₃₂ 印張 9¹⁵/₁₆

字數 237,000 印數 00001—14,000 定價 (8) 1.50

1959 年 4 月第 1 版 1959 年 4 月北京第 1 次印刷

序 言

两年前,接受了农业部高教局的委托,编写高等农林院校土壤农化专业适用的物理化学及胶体化学教材。去年十月間,物理化学部分编写完畢,并将書稿寄交高等教育出版社。接着,西北农学院得到农业部高教局的通令,指示原由部組織的农林院校用教材,一律停止编写,停止出版。我們编写的教材也不例外。原稿經高等教育出版社审查后,决定将它作为一般参考書付印,这本书随即出版了。

本書是在西北农学院虞宏正教授的指导下编写的,但是書中存在的缺点,应当由編著者負責。

在编写过程中,除易家鑒、方正坤、朱正倫諸同志以及同學們提过一些改进意見外,西北农学院石声汉、俞勁教授,陕西师范学院耿啓輝、赵永昌教授,西北大学陈治融講師,都曾給予很多宝贵意見,对本書的编写帮助很大。書中插图大部分是徐楨同志繪制的。在出版过程中,还得到我院內外很多同志的贊助与支持,編著者致以最誠摯的謝意。

編著者限于水平,不論在观点、方法以及資料的取舍与組織上,都存在着不少缺点,希望讀者批評与指正!

編著者

1959年春于西北农学院

目 次

序	1
第一章 緒論	1
物理化学的萌芽	2
§ 1. 物理化学的創始者	2
§ 2. 物理化学的初期發展	3
物理化学概要	4
§ 3. 物理化学的内容	4
§ 4. 物理化学的方法	5
§ 5. 物理化学的意义	7
第二章 气体	9
气体基本定律	9
§ 6. 門捷列夫气体状态方程式	9
§ 7. 道尔顿分压定律	12
气体分子运动学說	13
§ 8. 气体分子运动学說	13
§ 9. 气体分子运动学說的推驗	16
§ 10. 馬克斯韋尔速度分布定律	18
§ 11. 气体分子动能分布定律	20
§ 12. 分子的平均碰撞数与平均自由路程	22
实在气体	23
§ 13. 理想气体与实在气体	23
§ 14. 气体与蒸气的分子量測定法	26
練習	28
第三章 液体	29
液体与蒸气	29
§ 15. 液体的饱和蒸气压力	29
§ 16. 特魯頓規律	31
§ 17. 临界状态与范德華方程式	32
液体的表面張力	36
§ 18. 表面張力的概念	36
§ 19. 表面張力的測定法	37

§ 20. 温度与表面张力的关系	80
§ 21. 等张比容	41
液体的粘度	44
§ 22. 粘度与泊稷叶方程式	44
§ 23. 粘度的测定法	45
§ 24. 温度与粘度的关系	47
練習	48
第四章 固体	49
固体的类别	49
§ 25. 晶体与非晶体	49
晶体结构	51
§ 26. 晶格的簡單情况	51
§ 27. X光与晶格	52
§ 28. 晶体粒子間的鍵与晶格能	58
練習	62
第五章 热力学基础	64
热力学第一定律	64
§ 29. 一些基本概念的介绍	64
§ 30. 热力学第一定律与內能	65
§ 31. 热函	67
§ 32. 热容	69
热化学	71
§ 33. 热化学基本定律	71
§ 34. 各种反应热	73
§ 35. 温度与反应热的关系	76
最大功与可逆过程	77
§ 36. 最大功与可逆过程的概念	77
§ 37. 理想气体的膨胀过程	79
§ 38. 卡諾循环	81
热力学第二定律	88
§ 39. 热力学第二定律与卡諾循环	88
§ 40. 熵	85
§ 41. 等压位及等容位	86
§ 42. 克萊普朗方程式	89
§ 43. 热力学函数計算	91
練習	98

第六章 溶液	95
一般的溶液	95
§ 44. 溶解过程	95
§ 45. 固体在液体中的溶解度	97
§ 46. 气体在液体中的溶解度	99
§ 47. 全溶液体	100
§ 48. 部分溶解的液体	104
§ 49. 互不相溶的液体	105
§ 50. 分配定律	106
无挥发性溶质的稀溶液	108
§ 51. 理想溶液	108
§ 52. 蒸汽压力的下降	111
§ 53. 沸点的上升	112
§ 54. 冰点的下降	115
§ 55. 渗透压力	117
§ 56. 冰点下降法的重要性及其与渗透压力的关系	121
§ 57. 溶质分子的电离及缔合对溶液渗透压力等现象的影响	123
练习	125
第七章 平衡	127
化学平衡	127
§ 58. 可逆反应	127
§ 59. 平衡常数	129
§ 60. 化学反应等压位	131
§ 61. 温度与平衡常数的关系	135
§ 62. 勒·夏特列原理	138
电离平衡	139
§ 63. 电离	139
§ 64. 水的电离及 pH 值	143
§ 65. pH 值的比色测定原理	145
§ 66. 水解	150
相律及相图	152
§ 67. 相律	152
§ 68. 相图	157
练习	159
第八章 化学动力学	160
反应速度	160
§ 69. 一级反应	160

§ 70. 二級反应	161
§ 71. 温度与反应速度的关系	166
§ 72. 活化能	168
催化作用	171
§ 73. 催化剂	171
§ 74. 單相催化作用与多相催化作用	176
光化学作用	179
§ 75. 光化学当量定律	179
§ 76. 光合作用	182
§ 77. 連鎖反应	183
練習	184
第九章 电解質溶液的电导	186
电解与法拉第定律	186
§ 78. 一般电解現象的复習	186
§ 79. 法拉第电导定律	188
离子的迁移	190
§ 80. 迁移数	190
§ 81. 迁移数的測定及离子的結水理論	198
电导	195
§ 82. 电解質溶液电导的測定原理	195
§ 83. 当量电导	198
§ 84. 科拉希定律	200
电导的应用	203
§ 85. 电离度及电离常数的測定	203
§ 86. 溶度积与水的离子积的測定	204
§ 87. 电导測定	206
練習	206
第十章 电动势	209
电池	209
§ 88. 伽伐尼电池的构造原理	209
§ 89. 电池电动势的測定	212
电極电位与电池电动势	214
§ 90. 标准电極与参考电極	214
§ 91. 电極电位公式	217
§ 92. 离子的活度与活度系数	221
§ 93. 濃差電池电动势	224
§ 94. 扩散电位	228

pH 值的测定及电位滴定	231
§ 95. pH值的测定	231
§ 96. 电位滴定	235
电极极化现象	237
§ 97. 极化与局部作用	237
§ 98. 电解电压	239
§ 99. 极谱分析	240
§ 100. 电流滴定	242
練習	245
第十一章 原子结构	246
物質的基本粒子	246
§ 101. 原子-分子学說	246
§ 102. 主要的基本微粒子	249
原子核	255
§ 103. 原子核与同位素	255
§ 104. 原子核的結合能	259
§ 105. 質譜仪	262
§ 106. 放射性同位素	266
§ 107. 示踪原子在农业科学上的应用	272
核外电子	275
§ 108. 原子序数	275
§ 109. 波尔原子模型	276
§ 110. 核外电子的分布	280
練習	283
第十二章 物理性質与分子結構	284
克分子折射	284
§ 111. 折射率的意义及其測定	284
§ 112. 克分子折射及其与分子結構	287
旋光	290
§ 113. 旋光的意义及其測定	290
§ 114. 旋光与分子結構	292
光的吸收	294
§ 115. 吸收光譜	294
§ 116. 朗卜-畢尔定律	296
§ 117. 光的吸收与分子結構	298

偶極矩	800
§ 118. 偶極矩的概念	800
§ 119. 偶極矩的測定	802
§ 120. 偶極矩与分子結構	805
練習	807

第一章 緒論

毛主席說過：“世界上的知識只有兩門，一門叫做生產鬥爭知識，一門叫做階級鬥爭知識。自然科學、社會科學，就是這兩門知識的結晶，……”^①。自然科學也可以說是研究物質世界的科學。物質是作用于人們的感覺器官而引起感覺的東西，它是不依賴于人的意識而獨立存在的客觀實在（列寧語）。物質只有通過形形色色的事物才能表現出來。隨着科學的發展，人類對物質的觀念不斷地在豐富和加深着。

存在于自然界的物質，紛繁萬狀。它們都具有一定的性質，也具有一定的運動形式，即變化形式。在這些變化中，有的物質起了根本的質變，有的沒有這種質變，有的則起了生命的活動等等。這樣就產生了化學、物理學、生物學等科目，以分別研究這些運動形式。物理學與化學是屬於兩門科學，因為這兩門科學所研究的物質運動形式都有它自己的特點與它自己的規律。極大多數物質，由於壓力或溫度的改變以及光綫或電流等的作用而引起了化學變化。也就是說，化學變化的發生往往是由於相應的物理變化而引起的。同時，在化學變化過程中，往往也有物理變化隨着發生。這樣就使得我們有可能利用物理學上的原理與方法來說明化學上的現象或解決化學上的問題，並找出物質運動的客觀規律，這就是物理化學。物理與化學本無界限可分，這樣做完全是為了研究方便，它仅是科學上的一種分工。但是機械的分工有缺點，如果物理與化學硬性分工，關鍵性問題就不能解決。有了物理化學這樣一門

^① 毛澤東選集第三卷 817—818 頁，人民出版社 1963 年版。

科学,关键性問題就得到了解决。

物理化学的萌芽

§ 1. 物理化学的創始者

物理化学的創始人是俄国科学家罗蒙諾索夫。1751年罗蒙諾索夫第一次講授物理化学这门課程。物理化学实验也是由他开始的。他設計并独創了許多种仪器,来进行物理化学的測量。1752年罗蒙諾索夫写成物理化学精义一書。他指出:“物理化学是一門科学,即根据物理学的原理和实验來說明,在复杂物体中,通过化学程序所發生的現象的原因”。这是罗蒙諾索夫当时对物理化学所下的定义,至今仍然正确。

我們現在举出一些他在物理化学上的成就。1741年罗蒙諾索夫就提出了化学原子存在的观念,比道尔頓原子学說(1806年)要早半个世紀。在1747年,罗蒙諾索夫又提出了热的正确概念。他說:“热是借着質点的轉动通过以太而傳播的”。这种說法与近代热的动能学說極相近似。他与当时占优势的唯心学說,热質說,作了尖銳的斗争。罗蒙諾索夫还指出,当質点的轉动完全停止时,就到了最冷的程度,但是这个溫度是不能到达的。这个低溫的極限就是現代所說的絕對零度。罗蒙諾索夫还确定地指出,热不能自动地从低溫物体傳到較高溫的物体,这是非常重要的概念。

罗蒙諾索夫最重要的發現是物質与运动守恒定律。他說,物体失去了多少物質,便有同量的物質移到其他物体上。若物体本身用自己的力推动了另一物体,这物体本身失去的力就是它傳給另一物体的力,而另一物体便获得了运动。罗蒙諾索夫是第一个預知能量守恒定律的人。

罗蒙諾索夫的貢獻很多。他研究过有色玻璃与瓷器，也研究过溶液的性質。他是个化学家，同时又是物理、天文、冶金、地質、矿物、历史、地理、散文、詩歌等多方面的学者，是个杰出的人物。

§ 2. 物理化学的初期發展

罗蒙諾索夫的見解远远超过了当时的科学水平，很少有人能够繼承他的工作。隔了約百年的時間，到 1860 年別凱托夫开始在哈尔科夫大学講授名叫“物理現象与化学現象間的相互关系”的課程。五年后改称物理化学。从此，物理化学就發展成为高等学校的一門独立学科。1877 年由刘巴文写出了第一部物理化学課本，書名“物理化学一般指导”。1887 年奥斯特华与范特荷甫出版了“物理化学杂志”。以上这些著作都具有划时代的意义。在 1890 年前后，奥斯特华在物理化学上的發展起了極大的鼓舞作用，对后世的影响很大。

在 1890 年以前，还有不少杰出的人物在物理化学發展史中，占有極重要的地位。例如道尔頓的原子学說与倍比定律，普魯斯特的定比定律、亞佛加德罗关于气体的定律以及貝齐里烏斯、康尼查罗等人的工作成就，奠定了一般的化学基础。又如門捷列夫元素周期律的偉大發現，給科学的發展带来了新的紀元。周期律的發現不仅对化学、物理学以及其他自然科学具有重大意义，同时对哲学及全部現代宇宙觀也有巨大的貢獻。門捷列夫周期律揭露了元素間相互关系的辯証性，它是自然發展普遍規律的光輝証明。恩格斯与斯大林对門捷列夫周期律的發現曾給予極高的評价。門捷列夫的研究工作还包括溶解过程的学說、气体状态方程以及矿物肥料的农业化学試驗等。其他学者如拉烏尔、阿累尼烏斯、法拉第、科拉希、万格、甘德堡、納恩斯特、吉布斯、路易斯等的貢獻也是極其重要的。布特列洛夫确定了化学結構的理論基础，庫尔納柯

夫發展了溶液組成與溶液性質間的關係。

物理化学概要

§ 3. 物理化学的内容

物理化学的内容包括物質結構、热力学、溶液、平衡、化学动力学、电化学、胶体化学等若干部分，它的内容是非常丰富的。

物質結構部分講述关于原子、分子的結構学說，物質聚集状态的理論以及化学鍵的形成等問題。

化学热力学是将热力学原理与方法应用于化学的科学。化学热力学主要是討論过程中能量的变化的，其中也包括了反应热的計算，即热化学部分。

溶液部分是研究溶液的性質以及各种因素对于溶液性質的影响，如溶液的濃度与溶液組分的性質对于溶液的蒸气压力、沸点、冰点以及渗透压力的关系等。

平衡部分主要的是用热力学的基础討論有关平衡的理論。研究平衡的条件可以决定变化的方向及趋势。

化学动力学与热力学不同，它是研究反应过程的机构、反应的速度及其有关因素的科学。光化学与催化作用这两部分也包括在动力学范圍中。

电化学的研究范圍包括電解質溶液的性質、電解的过程、电导的原理以及化学电源的發生等。在电化学的研究过程中，确定了電解質溶液的理論，并研究这些理論的实际应用。有关電解質的平衡常數多半是由电化学方法求出的。

胶体化学是物理化学中的一部分，我們將它分出来在第二篇中講述。胶体化学是以研究胶体分散系的性質为它的对象。高分子溶液性質的研究也屬胶体化学范圍，因为它具有胶体分散系的

特点。胶体化学是化学中应用最广的一个部門，在我国十二年科学规划的项目中，就有二十几个项目与胶体化学直接有关。

§ 4. 物理化学的方法

一般的科学方法在物理化学上普遍地应用着。所谓科学方法具有三个步骤。第一步是进行有计划的试验，搜集有关资料。第二步是整理这些资料，进行分析，寻求普遍的规律性，这规律称为经验定律。第三步工作就是解释这些规律性。要做到这一步，必须先拟出一个模型，并假设这模型的性质与变化就是试验中实际物质的性质与变化，这样的模型称为假设。根据假设可以拟出新的试验，并且可以估计到在新的试验条件下，这个模型应该怎样去变化。如果实际物质的变化与我们的估计符合，那么这个假设就有它的真实性，对这假设便产生了信心。如果这个假设能够解释许多事实，这时候假设便成为理论或学说。理论是很重要的东西，只有理论才能解决现象的本质问题。任何一门科学都是由感性认识，积累经验，总结归纳，提高到理性认识的。理性认识又转过来起着指导作用，它成为推求未知事物的根据。毛主席说得好，从感性认识而能动地发展到理性认识，又从理性认识而能动地指导实践，改造世界。科学方法就是从具体到抽象、从实践到理论的方法，这正是辩证唯物论的认识论。

如果有人认为假设是科学家的幻想，并不增加我们的科学知识，可以要也可以不要，这样的看法是不对的。列宁曾经指出，物质结构及其性质的科学原理是近似的与相对的，宇宙是没有绝对界限的，人类日益进步着的科学在认识自然上具有它的暂时性。列宁就这样地给科学界打开了无限广阔之门，指出了人类智慧的无穷。科学上的假设正是人类认识自然的智慧的开端，是一种茁壮的思想活力，创造的萌芽，不应该忽视的。

理論並不是一成不變的。因為理論是科學家為了解釋現象規律性而擬定的機構模型，這模型往往是比實際的客觀內幕簡單化了的。外界條件的改變會引起現象規律性的改變，那麼解釋這種現象規律性的理論必然也要改變。所以任何理論都有一定的應用範圍，過此範圍就不適合了，便須要修正。因而就必然要提供一些新的思想基礎，來說明事物的發展根源。這樣就提高並擴大了人們認識事物的能力或眼界。在這基礎上再繼續提高，不斷地提高。毛主席說：“實踐、認識、再實踐、再認識，這種形式，循環往復以至無窮，而實踐和認識之每一循環的內容，都比較地進到了高一級的程度”^①。這就是檢驗理論和發展理論的過程，也是整個認識過程的繼續。任何過程，由於內部的矛盾和鬥爭，都是向前推移向前發展的，人們的認識運動也就跟着推移和發展。科學循序前進的道路就是如此。

應該指出，理論是由實際中得來的，它是有物質基礎的，絕不能倒因為果，誤認為事實是為理論而存在的。

宏觀物體如氣體、液體、固體等是由巨大數目的微觀物體如分子、原子、電子等構成的。這兩類物體都是物理化學上的研究對象。因為對象的不同，在物理化學中還採用了兩種特殊的研究方法，即熱力學方法与統計學方法。研究宏觀物體時，以採用熱力學方法較為方便。熱力學方法是以熱力學上的基本定律為根據而作演繹的推論，尋求宏觀物體各屬性間的相互關係。它將整個宏觀物體作為研究對象，着眼在過程中能量的轉換上，而不考慮過程的機構。研究微觀物體時，最好用統計學方法。統計學方法的特点是將構成宏觀物體的各個微觀物體的運動，作出了一定的模型，然後按此模型進行統計，再來解釋所觀察到的宏觀物體的性質。借

① 毛澤東 “實踐論”，第18頁，人民出版社，1956年版。

此方法以認識微觀物体。近代統計学方法得到了極度的發展，其中包括經典統計物理学、量子力学等。热力学方法有它的缺点，物質的内部結構、过程的具体情况以及与時間有关的諸問題，都不能由它解决，只有用其他方法給弥补起来。

§ 5. 物理化学的意义

物理化学專門研究化学現象的一般規律性，因而它在自然科学上具有广泛的指导作用。物理化学上的規律可以运用到与化学有关的一切科学部門。它的应用范围不仅包括各种化学科目，而且还包括生物、地質、冶金、土壤以及其他許多应用科学。

物理化学的研究丰富了我們对自然界的認識。物理化学的實驗知識、物理化学的各种概括以及各个定律，都可以用来指导我們去运用自然財富，以改进我們的生产方法。对于重工业、輕工业、国防工业以及各种工艺化学等生产技术上的改进，物理化学所發揮的作用是不可估計的。因此，有人認為物理化学給予工程師們一把了解化学过程的鑰匙，这話是恰当的。对于农业，物理化学也具有同样重要的意义。例如土壤的改良与利用、肥料效率的逐步提高、作物虫害与病害的化学防治以及水庫沟渠等灌溉工程上土壤力学性質的合理使用等，借助于物理化学知識的地方是很多的。在今天，許多生产部門中，都广泛地采用了物理化学分析法，这种分析法比普通的分析法具有較大的优越性，显著地加速了分析过程，提高了分析的精确性，甚至采用自动操作，代替了人力的繁重工作。

由上可知，物理化学不仅是一門純理論性的科学，同时也是一門密切連系实际的科学。物理化学的發展进一步地驗證了辯証唯物主义哲学的正确性，指出了世界及其客觀發展規律是完全可以認識的。人們以通曉自然与社会的規律为依据，就能有目的地改