

611748

343
13477

高等学校试用教材

物理化学

(岩矿分析专业)

武汉地质学院

长春地质学院 编

成都地质学院



成都科学技术大学图书馆

基本馆藏

资 出 版 社

高等学校试用教材

物 理 化 学

(岩矿分析专业)

武汉地质学院
长春地质学院 编
成都地质学院

业

1. 1. 1

~~地质出版社~~

内 容 摘 要

本书是根据地质院校岩矿分析专业《物理化学》教学大纲编写的试用教材。内容包括：气体、热力学第一定律、热力学第二定律、溶液及相平衡、电化学（一）——电解质溶液、电化学（二）——原电池及电极过程、化学动力学、表面现象及溶胶、原子结构、价键理论及分子结构共十二章。除作为岩矿分析专业试用教材外，可供其它同类型专业或职工业余大学参考使用。

物 理 化 学

武汉地质学院

长春地质学院 编

成都地质学院

责任编辑：陈达士、何家玉

*

地质部教育司教材室编辑

地质出版社出版

（北京西四）

地质印刷厂印刷

（北京安德路47号）

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本：787×1092¹/₁₆·印张：28¹/₈·字数：669,000

1980年12月北京第一版·1980年12月北京第一次印刷

印数1—2,620册·定价5.00元

统一书号：15038·教91

前 言

本书是受地质部教育司委托根据1978年在武昌召开的地质院校岩矿分析专业教材会议上通过的《物理化学》教学大纲编写的。

本书是一本考虑到分析专业的特点而编写的包括结构化学基本原理的物理化学试用教材。在阐明基本原理的基础上,注意联系岩矿分析中常用的溶液反应的实例。全书共分十二章:气体、热力学第一定律、热力学第二定律、溶液和相平衡、化学平衡、统计热力学初步、电化学(一)——电解质溶液、电化学(二)——原电池与电极过程、化学动力学、表面现象与溶胶、原子结构、化学键理论及分子结构。

为了体现基础课的要求,编写过程中力求做到深入浅出地阐明本学科的基本理论、基本概念和基本方法,尽量反映近代科学水平,在理论联系实际方面注意侧重岩矿分析专业的需要,以便为学习专业课程奠定必要的理论基础。

由于编者水平和编写时间的限制,本书不论在观点、方法、材料取舍和文字表达方面,肯定会存在不少的缺点和错误,希望读者提出批评或修改意见。

本书第一至六章由黄启巽(武汉地质学院)编写;第七至十章由陈达士(成都地质学院)编写;第十一、十二两章由阎庚舜、王多禧(长春地质学院)编写;全书最后由黄启巽通读整理。本书责任编辑:陈达士、何家玉。

本书初稿完成后,于1979年10月在成都由长春地质学院、成都地质学院、河北地质学院、西安地质学院、武汉地质学院、中南矿冶学院和广东矿冶学院等院校代表进行审阅并提出修改意见,于同年12月在北京由编者、责任编辑共同复审定稿。

在此,我们诚挚地向参加审稿的兄弟院校代表、给予本书的编写以支持和帮助的同志以及关心本书出版工作的同志致以衷心地感谢。

编 者

1979年12月

绪 言

物质的运动按其特征可以区分为几种基本形式——机械的、物理的、化学的、生物的……。物质的不同运动形式之间紧密地相互联系着。化学反应发生时常伴随着产生热、电光等效应，某些物理因素（如温度、压力、光的照射、电场的作用等等）的变化往往也能改变化学反应的进程。

物理化学是一门通过研究物质化学的运动形式和物理运动形式之间的相互关系以掌握物质化学变化基本规律的科学。

物理化学的内容主要包括以下三个方面：

1. 化学反应的方向与限度——主要研究化学反应以及与之密切相关的相变化，表面化学以及电化学过程进行的方向和限度，也就是研究化学平衡及有关的物理平衡问题。

2. 化学反应的速度与机理——主要研究浓度、温度、催化剂等对化学反应速度影响的规律并从微观上讨论反应机理问题。

3. 物质结构——主要研究物质的内部结构以及物质性质和结构的关系问题。

物理化学中的其它内容如相平衡、溶液、电化学和表面化学等往往可以单独地或综合地应用上述理论或方法处理。例如，相平衡和溶液主要应用热力学方法处理。

物理化学广泛地应用于化工、冶金、农业、医学、地质……等方面。现代分析化学的实验技术和理论基础，部分来源于物理化学，学好物理化学的基础知识，对于搞好地质实验工作具有重要意义。

目 录

绪 言

第一章 气态 (1)

第一节 理想气体状态方程式 (1)

一、理想气体状态方程式 (1)

二、分压定律 (2)

第二节 气体分子运动理论 (4)

一、气体分子运动理论基本方程式 (4)

二、气体的运动速度 (6)

三、气体分子能量的分布 (9)

四、分子的碰撞次数和平均自由路程 (9)

第三节 实际气体 (12)

一、实际气体与理想气体的偏差 (12)

二、范德华方程式 (13)

三、气体的液化和临界状态 (16)

四、对比态方程式和对比态定律 (19)

习 题 (20)

第二章 热力学第一定律 (21)

第一节 基本概念 (21)

一、体系和环境 (21)

二、状态和状态函数 (22)

三、平衡态和热力学平衡 (23)

四、过程和途径 (23)

第二节 热和功 (23)

一、热量 (24)

二、膨胀功 (26)

三、广义功 (29)

第三节 热力学第一定律 (30)

一、热力学第一定律的各种表达形式 (30)

二、内能 (30)

三、热力学第一定律的数学表示形式 (31)

第四节 各种过程的功、热和内能增量 (32)

一、理想气体的内能 (32)

二、等容过程	(32)
三、等压过程	(33)
四、等温过程	(35)
五、绝热过程	(36)
第五节 反应热效应	(38)
一、等压热效应与等容热效应	(39)
二、热效应表示方法——热化学方程式	(39)
三、等压与等容热效应的换算	(40)
四、盖斯定律	(40)
第六节 各种热效应	(42)
一、生成热	(42)
二、燃烧热	(43)
三、溶解热和冲淡热	(44)
四、溶液中离子的生成热	(45)
五、热效应与温度的关系	(46)
习 题	(47)
第三章 热力学第二定律	(50)
第一节 自然界过程的方向和限度	(50)
第二节 热力学第二定律	(51)
第三节 卡诺循环	(52)
第四节 熵	(55)
一、可逆过程热温商	(55)
二、热力学函数——熵 (S)	(56)
三、孤立体系的熵变——熵增加原理	(57)
四、理想气体各种可逆过程的熵变	(58)
五、可逆相变过程的熵变	(60)
六、不可逆过程熵变计算举例	(61)
第五节 热力学第二定律的统计意义	(62)
一、热力学几率	(62)
二、熵和几率	(63)
第六节 功函和自由能	(64)
一、功函和自由能	(64)
二、自由能随压力和温度变化关系	(66)
第七节 热力学基本关系式	(68)
第八节 化学位	(69)
习 题	(72)
第四章 溶液和相平衡	(75)

第一节 基本概念	(75)
一、相	(75)
二、组分和独立组分数	(75)
三、自由度	(76)
第二节 相律	(76)
第三节 单组分体系	(78)
一、水的相图	(79)
二、克拉贝龙—克劳修斯方程式	(80)
第四节 理想溶液	(83)
一、偏摩尔数量 (偏克分子数量)	(83)
二、拉乌尔定律和理想溶液的概念	(85)
三、理想溶液的热力学性质	(86)
四、理想溶液的蒸气压	(87)
五、亨利定律	(88)
六、稀溶液的化学位	(89)
第五节 非理想溶液	(90)
一、实际溶液蒸气压对理想溶液的偏差	(90)
二、逸度和活度	(91)
三、标准态的选定	(92)
第六节 双组分体系的气—液平衡	(93)
一、完全互溶双液体系	(94)
二、部分互溶双液体系	(99)
三、互不相溶双液体系	(100)
第七节 双组分体系的固—液平衡	(101)
一、形成简单低共熔物的体系	(101)
二、形成化合物的体系	(104)
三、形成固溶体的体系	(105)
四、部分互溶体系	(106)
第八节 三组分体系	(107)
一、三组分体系图解表示法	(107)
二、三组分体系举例	(108)
习 题	(110)
第五章 化学平衡	(112)
第一节 化学平衡和平衡常数	(112)
一、化学平衡的条件	(112)

二、化学反应的平衡常数和等温方程式	(113)
三、 K_P 、 K_C 和 K_X	(114)
四、理想溶液的化学平衡	(115)
五、多相化学平衡	(116)
六、平衡常数的计算方法	(116)
第二节 温度和压力对平衡常数的影响	(118)
一、温度对平衡常数的影响	(118)
二、压力对平衡常数的影响	(120)
三、吕查德里原理	(121)
第三节 热力学第三定律	(121)
一、量热法计算平衡常数问题	(121)
二、热力学第三定律	(122)
三、标准熵	(123)
第四节 非理想体系的化学平衡	(125)
一、非理想气体体系平衡的计算	(126)
二、非理想溶液体系平衡的计算	(126)
习 题	(126)
第六章 统计热力学初步	(129)
第一节 波兹曼分布定律	(129)
第二节 配分函数和热力学性质的关系	(133)
一、内能和热容	(133)
二、熵和热力学第三定律	(134)
三、功函和自由能	(135)
第三节 配分函数的求法	(135)
一、配分函数的分离	(135)
二、平动配分函数	(135)
三、转动配分函数	(136)
四、振动配分函数	(137)
五、电子配分函数	(138)
六、能量零点的影响	(138)
七、计算举例	(139)
第四节 配分函数和平衡常数	(142)
习 题	(145)
第七章 电化学 (一) 电解质溶液	(147)
第一节 电解质溶液的导电现象	(147)
一、电解质溶液的导电机构	(147)
二、法拉第电解定律	(148)

三、电量计·····	(150)
第二节 离子淌度与离子迁移数·····	(150)
一、离子淌度·····	(150)
二、离子的电迁移现象·····	(151)
三、离子迁移数·····	(152)
四、离子迁移数的测定·····	(153)
第三节 电解质溶液的电导·····	(154)
一、电导与比电导·····	(154)
二、当量电导·····	(155)
三、影响溶液电导的因素·····	(156)
四、离子独立移动定律·····	(158)
五、离子电导与离子淌度·····	(159)
第四节 电导测定及其应用·····	(160)
一、电导的测定·····	(160)
二、电导测定的应用·····	(162)
第五节 电解质溶液的活度·····	(165)
第六节 电解质溶液理论·····	(167)
一、德拜——尤格尔极限公式·····	(167)
二、翁萨格电导理论·····	(169)
三、离子缔合理论大意·····	(170)
习 题·····	(171)
第八章 电化体(二) 原电池与电极过程·····	(172)
第一节 原电池的电动势·····	(172)
一、原电池·····	(172)
二、电动势产生的机理·····	(173)
三、可逆电池与不可逆电池·····	(175)
第二节 可逆电池热力学·····	(176)
一、化学能与电能·····	(176)
二、从电动势的温度系数的测定求 ΔS 与 ΔH ·····	(176)
三、原电池的电位方程式·····	(178)
第三节 电极电位与电池电动势·····	(178)
一、电极电位与标准电极电位·····	(178)
二、电位序·····	(180)
三、可逆电池电动势的计算·····	(181)
四、电极的类型·····	(182)

第四节 浓差电池	(182)
一、无液接电位的浓差电池	(182)
二、有液接电位的浓差电池	(184)
第五节 电动势的测定及其应用	(185)
一、电动势的测定	(185)
二、电动势测定的应用	(188)
第六节 电极过程	(191)
一、分解电压	(191)
二、极化现象与过电位	(192)
三、电极过程理论简介	(194)
第七节 电解时的电极反应与析出电位	(198)
一、阴极反应与金属离子在阴极上的析出顺序	(199)
二、阳极反应与阴离子在阳极上的析出顺序	(200)
习 题	(200)
第九章 化学动力学	(203)
第一节 化学反应速度	(203)
一、化学反应速度的表示法	(203)
二、反应速度的测定	(204)
第二节 浓度对反应速度的影响动力学方程式	(205)
一、基元反应的动力学方程式	(205)
二、反应级数与反应分子数	(206)
三、一级反应	(207)
四、二级反应	(209)
五、零级反应	(211)
六、反应级数的测定	(213)
第三节 温度对反应速度的影响活化能	(215)
一、范特荷夫规则	(215)
二、阿累尼乌斯方程式	(215)
三、活化能	(217)
四、温度对反应速度的影响	(218)
五、动力学总方程式	(219)
第四节 基元反应的动力学理论	(219)
一、有效碰撞理论	(219)
二、过渡状态理论 (ACT)	(222)

第五节 典型复杂反应	(227)
一、对峙反应	(227)
二、平行反应	(230)
三、连串反应	(231)
第六节 链反应	(233)
一、链反应的一般特征	(233)
二、链反应的动力学方程式	(234)
三、支链反应	(235)
第七节 溶液中的反应	(236)
一、溶液反应的特点	(236)
二、扩散控制反应与活化控制反应	(237)
三、溶剂对反应速度的影响	(239)
四、反应速度常数的理论计算 (原盐效应)	(240)
五、离子反应机理	(241)
六、水合电子	(245)
第八节 催化作用与催化反应机理	(246)
一、催化作用的基本特征	(246)
二、催化反应的机理	(248)
三、均相催化的反应	(250)
四、多相催化反应	(253)
习 题	(255)
第十章 表面现象与溶胶	(258)
第一节 表面自由能与表面张力	(259)
第二节 几种常见的表面现象	(261)
一、弯曲液面的附加压强	(261)
二、微小液滴的饱和蒸气压	(262)
三、微小晶体的熔点与溶解度	(263)
四、润湿现象	(264)
第三节 固体表面的吸附作用	(265)
一、气体在固体表面上的吸附作用	(266)
二、固体自溶液中的吸附	(271)
三、吸附剂及吸附现象的应用	(275)
第四节 液体表面的吸附作用	(278)
一、液体表面的吸附现象	(278)
二、古布斯吸附等温式	(278)
三、表面活性物质	(279)

第五节 分散体系与溶胶	(283)
第六节 溶胶的基本性质	(284)
一、光学性质	(284)
二、动力性质	(285)
三、电性质	(288)
第七节 扩散双电层理论与胶团结构	(289)
一、扩散双电层理论	(289)
二、胶团结构	(291)
第八节 溶胶的形成与破坏	(292)
一、溶胶的稳定性	(292)
二、憎液溶胶的形成	(293)
三、憎液溶胶的破坏	(294)
四、亲液溶胶对憎液溶胶的保护作用与敏化作用	(295)
习 题	(296)
第十一章 原子结构	(298)
第一节 原子结构理论的发展概况	(298)
第二节 波粒二象性 物质波	(300)
第三节 薛定谔方程	(304)
第四节 类氢离子的薛定谔方程及其解	(309)
第五节 波函数和电子云的图形	(316)
第六节 多电子原子	(321)
第七节 原子参数	(327)
一、核电荷和有效核电荷	(327)
二、电离能和电子亲合能	(328)
三、电负性	(329)
四、原子半径	(330)
五、离子半径	(331)
六、电荷——半径比	(332)
习 题	(333)
第十二章 化学键理论及分子结构	(334)
第一节 化学键理论的发展近况	(334)
第二节 离子键的静电理论	(335)
第三节 共价键的价键理论	(340)
第四节 杂化轨道理论	(347)
第五节 分子轨道理论与双原子分子结构	(355)
一、分子轨道理论	(355)
二、双原子分子结构	(365)

第六节 休克尔分子轨道法 (HMO) 和共轭分子的结构	(373)
一、休克尔分子轨道法	(373)
二、电荷密度、键级、自由价和分子图	(377)
三、苯分子的结构	(380)
四、离域 π 键的类型	(383)
第七节 分子轨道对称守恒原理	(385)
一、共轭多烯分子电环反应的实验规律	(385)
二、前线轨道理论	(386)
三、能量相关理论	(386)
四、分子轨道对称守恒原理的新发展	(390)
第八节 配位场理论和络合物结构	(392)
一、晶体场理论	(393)
二、晶体场理论的某些应用	(401)
三、络合物中的分子轨道理论	(405)
第九节 σ - π 配键络合物	(409)
一、 σ - π 配键的形成及羰基络合物	(409)
二、不饱和烃络合物	(411)
习 题	(412)
主要参考文献	(414)
附录一 国际制单位	(415)
附录二 麦克斯威尔速度分布公式的推导	(416)
附录三 一些化合物的标准生成热、标准生成自由能和标准熵	(421)
附录四 离子互吸理论的数学处理	(425)
附录五 电化学极化——活化过电位与电流密度的关系	(429)
附录六 原子的第一电离能	(433)
附录七 原子的电负性	(434)
附录八 原子的单键共价半径	(435)
附录九 离子的晶体半径	(436)

第一章 气 态

物质的聚集状态随所处外界条件（如温度、压力等）而变化。物质三态中以气体（气态物质）的性质最为简单。气体的流动性和扩散性比液体大，没有固定的形态，能充满整个容器。通常情况下气体的密度比液体和固体小得多，分子间距离大，相互引力小。在固、液、气三态中有关气体性质规律的研究，发展得最早。

第一节 理想气体状态方程式

一、理想气体状态方程式

低压下气体的行为可以近似地用理想气体状态方程式描述：

$$PV = nRT \quad (1-1)$$

上式中 P 、 V 、 n 、 T 分别为气体的压力、体积、摩尔数和温度， R 称为理想气体常数或通用气体常数。

若气体数量恰为一摩尔（ $n = 1$ ），则体积为摩尔体积 $\bar{V}$ （ $\bar{V} = \frac{V}{n}$ ），上式可写成：

$$P\bar{V} = RT \quad (1-2)$$

常数 R 的量纲和数值 常数 R 的量纲可由 (1-1) 式决定如下：

$$\{R\} = \frac{\{P\}\{V\}}{\{n\}\{T\}}$$

上式中 $\{x\}$ 表示物理量 x 的量纲。根据定义，压力 P 为作用力 F 和作用面积 A 之比：

$$P = \frac{F}{A}$$

$$\{P\}\{V\} = \left\{\frac{F}{A}\right\}\{V\} = \{F\}\left\{\frac{V}{A}\right\} = \{F\}\{L\} = \{\text{能量}\} \quad \text{式中 } L \text{ 为长度。可见 } PV$$

乘积具有能量的量纲，而 R 的量纲为：

$$\{R\} = \{\text{能量}\}\{n\}^{-1}\{T\}^{-1}$$

R 的单位 = 能量单位 - 摩尔⁻¹ - K⁻¹

R 的数值随所用能量单位而异。物理化学中常用能量单位有：升-大气压、焦耳和卡（或千卡）等。

气体的标准态为 273.15K（0℃）和 1 大气压。

由实验得知在 273.15K 温度下一摩尔气体在压力趋近于零时的 PV 乘积为 22.414 升-大气压。由 (1-2) 式可求得 R 的数值为：

$$R = \frac{(P_0 \bar{V}_0)_{P \rightarrow 0}}{T_0} = \frac{22.414 \text{ 升-大气压}}{273.15 \text{ K}} = 0.082057 \text{ 升-大气压-K}^{-1}\text{-摩尔}^{-1}$$

常用 R 的数值见表1-1

常 用 R 的 数 值

表1-1

R 的 单 位	R 的 数 值	换 算 关 系
升-大气压- K^{-1} -摩尔 $^{-1}$	0.0820575	—
毫升-大气压- K^{-1} -摩尔 $^{-1}$	82.0575	1 升 = 1000 毫升
焦耳- K^{-1} -摩尔 $^{-1}$	8.31433	1 毫升-大气压 = 0.101325 焦耳
卡- K^{-1} -摩尔 $^{-1}$	1.98717	1 卡 = 4.18400 焦耳

以上为物理化学中常用的 R 的数值。目前国际上通用国际单位制 (The International System of Units 代号 SI) (见附录一)。在 SI 制中, 能量的单位为焦耳, R 的单位为焦耳-摩尔 $^{-1}$ - K^{-1} 。

若以 g 表示气体的质量克数, M 表示气体的摩尔质量, 则气体的摩尔数:

$$n = \frac{g}{M} \quad (1-3)$$

以之代入 (1-1) 式:

$$PV = \frac{g}{M} RT \quad (1-4)$$

或

$$P = \left(\frac{g}{V} \right) \frac{RT}{M}$$

$\frac{g}{V}$ 即为气体的密度 D , 上式也可以改写成:

$$P = \frac{DRT}{M} \quad (1-5)$$

或

$$M = \left(\frac{D}{P} \right) RT \quad (1-6)$$

由 (1-6) 式可以看出: 在一定温度下测定各种不同压力下气体的密度, 得出一系列数据后, 作 $\left(\frac{D}{P} \right) \sim P$ 图并外推至 $P = 0$, 由 $\left(\frac{D}{P} \right)$ 轴截距求出 $\left(\frac{D}{P} \right)_{P \rightarrow 0}$ 数值 (见图1-1), 以之代入上式, 就可以计算出气体的分子量。这是测定物质分子量方法之一。

由图1-1可以看出 $\left(\frac{D}{P} \right)_{P \rightarrow 0} = 0.75998 \text{ 克} \cdot \text{升}^{-1} \cdot \text{大气压}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} \therefore M_{\text{NH}_3} &= RT \left(\frac{D}{P} \right)_{P \rightarrow 0} \\ &= 0.08206 \times 273.15 \times 0.75998 \\ &= 17.03 \text{ 克} \cdot \text{摩尔}^{-1} \end{aligned}$$

(理论值 17.031 克-摩尔 $^{-1}$)

二、分 压 定 律

实际工作中常遇到气体混合物。道尔顿 (Dalton) 由实验中得出几种互不反应的气

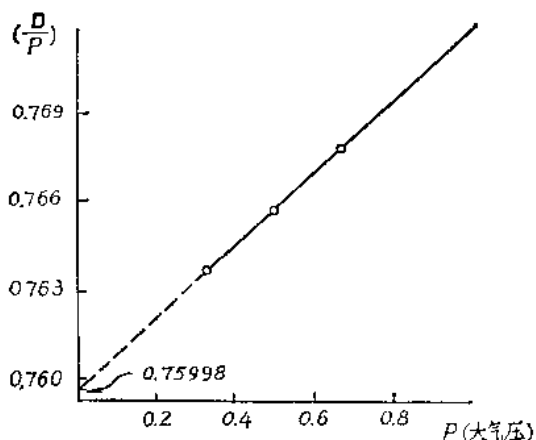


图 1-1 273.15K时NH₃的 $(\frac{D}{P}) \sim P$ 图

体混合时气体混合物的总压力和各成分气体的压力间有如下关系：

“一定温度下混合气体的总压力，等于各成分气体单独占有混合气体容积时对容器器壁所施压力的总和。”

以上结论称为道尔顿“分压定律”。每一成分气体单独占有混合气体容积时对容器器壁所施的压力常称为该成份的“分压力”。若以 P 表示混合气体总压力， P_i 表示第 i 种气体的分压力，则“分压定律”可用下式表示：

$$P = \sum_{i=1}^i P_i = P_1 + P_2 + \cdots + P_i \quad (1-7)$$

若气体服从理想气体状态方程式，则：

$$P_i V = n_i RT \quad (1-8)$$

而

$$P = \sum_{i=1}^i P_i = \left(\sum_{i=1}^i n_i \right) \frac{RT}{V} \quad (1-9)$$

因混合气体总摩尔数 n 为各成分气体摩尔数 n_i 之和：

$$n = \sum_{i=1}^i n_i = n_1 + n_2 + \cdots + n_i$$

∴

$$P = \frac{nRT}{V}$$

或

$$PV = nRT \quad (1-10)$$

上式指出：当各成分气体服从理想气体状态方程式时，则理想气体状态方程式对于混合气体也适用，只不过是 P 和 n 分别是混合气体的总压力和总摩尔数。

由 (1-8) 和 (1-10) 式：

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n}$$

或

$$P_i = \left(\frac{n_i}{n} \right) P \quad (1-11)$$

上式中 $\left(\frac{n_i}{n} \right)$ 为第 i 种气体摩尔数和混合气体总摩尔数之比，称为该气体的“摩尔分数”，用 x_i 表示：

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (1-12)$$

以之代入 (1-11) 式：