

343
7/2653

783767

物理化学入门

〔日〕白井道雄 著



3
2653

机械工业出版社

343
7/2653

783767

343
7/2653

物 理 化 学 入 门

〔日〕白井道雄 著

郝德庆 译

程述武 校



机 械 工 业 出 版 社

内 容 简 介

本书主要以化学热力学为基本理论来说明物质的宏观性质。全书共十章包括四个部分：热力学、动力学、电化学、结构化学，内容较完整，使初学者可以对物理化学有一个明晰的轮廓知识。本书的特点是以较少的篇幅浅显易懂地讲述了物理化学的全部（没有统计热力学）内容，尤其适合初学者或自学者阅读。

入 門 物 理 化 学

1978年3月10日第1刷発行

1981年9月30日第6刷発行

著者 白井道雄

発行者 宇野豊蔵

印刷 大日本法令印刷株式会社

発行所 実教出版株式会社

• • •

物 理 化 学 入 門

〔日〕白井道雄 著

郝德庆 译

程述武 校

•

机械工业出版社出版（北京阜成门内百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

中国农业机械出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

•

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $5^{1/4}$ ·字数135千字

1985年12月北京第一版·1985年12月北京第一次印刷

印数 0,001-6,210 ·定价1.60元

•

统一书号：15033.8034

译者的话

“物理化学”是化学领域里一门重要的基础理论课，“物理化学”通常是学生在学过“普通化学”、“普通物理”及“高等数学”的基础上而进行讲授的。因而，从“物理化学”本身而言，不仅其内容涉及面广而且难度也较大。从目前所见的“物理化学”教科书或参考书来看，也确有偏深偏多的倾向。由此可见，这不仅不能满足初学者或自学者的需要而且也给学时少的非化学专业（如机械热加工类）的学生带来很大困难。

日本东京大学理学博士白井道雄教授所著《物理化学入门》一书，以简洁的语言、生动的比喻、形象的插图、深入浅出地讲述了“物理化学”的全部内容（不包括统计热力学）。此书在日本出版后的二年半时间里竟重印了五次，深受读者欢迎。

本书除可作为大、专院校非化学专业学生的“物理化学”教科书或参考书外，还可作为中等专业学校有关学生的教学参考书，同时也可作为自学或初学者的手头资料。

由于译者水平有限，不当之处在所难免，恳请读者提出宝贵意见。

1984年7月

前 言

本书是为大学、专科或中专等院校的低年级学生而编写的教科书或参考书。其内容主要是以化学热力学为基本理论来说明物质的宏观性质，其中还增加了一部分“原子、分子结构”的基础知识。为了使学能通俗易懂地掌握物理化学的基本理论，在人们普遍认为难懂的化学热力学部分中加进很多插图。本书虽然没有什么太难的地方，但是，作为物理化学的基本内容似乎也都包含进去了。

近年来，所见到的大学低年级教科书往往是偏深偏难的多。本书的宗旨是：以通俗易懂为出发点，力图对物理化学的内容进行深入浅出的说明，从而使学生对物理化学产生兴趣和爱好。此外，为做到“少而精”而在材料的选取和内容的取舍上都做了较大的努力。

本书所使用的单位主要是SI（国际）单位，但是，考虑到当前社会的实际情况，尚保留少量有助于理解的实用单位。

最后，对以实教出版社的富樫浩氏等各位先生，在本书的出版上所给予的大力帮助表示深切的谢意。

白井道雄 1978年1月

目 录

第一章 气体	1
1-1 绪论.....	1
1-2 理想气体的状态方程式.....	2
1-3 理想混合气体.....	5
1-4 气体分子运动论.....	7
1-5 气体分子的速度.....	9
1-6 气体的隙流.....	10
1-7 实际气体的状态方程.....	11
1-8 气体的液化.....	13
第二章 热力学第一定律	16
2-1 体系.....	16
2-2 内能和功.....	17
2-3 热力学第一定律.....	19
2-4 焓.....	22
2-5 热容.....	23
2-6 反应热.....	26
2-7 标准生成热.....	27
第三章 热力学第二定律	30
3-1 可逆过程.....	30
3-2 热力学第二定律.....	34
3-3 熵.....	36
3-4 熵的计算.....	39
3-5 热力学第三定律.....	43
3-6 自由焓.....	44
3-7 化学位.....	47
第四章 溶液和相平衡	50
4-1 纯液体的蒸气压.....	50

4-2	克拉贝龙-克劳修斯方程.....	51
4-3	单元系(纯物质)的相图(状态图).....	54
4-4	多元系相平衡和相律.....	55
4-5	溶液的蒸气压.....	56
4-6	沸点升高和凝固点下降.....	61
4-7	渗透压.....	64
第五章	化学平衡	67
5-1	质量作用定律.....	67
5-2	标准生成自由焓.....	69
5-3	气相化学反应.....	70
5-4	平衡常数随温度的变化.....	72
5-5	电离平衡.....	73
5-6	缓冲溶液.....	75
第六章	电池电动势	78
6-1	电池电动势.....	78
6-2	半电池.....	80
6-3	电动势与自由焓.....	83
6-4	离子活度.....	84
6-5	电动势与活度的关系.....	85
6-6	标准电极电位.....	86
6-7	电动势与平衡常数.....	88
6-8	浓差电池.....	90
6-9	pH 值的测定.....	94
6-10	分解电压.....	95
第七章	化学反应速度	97
7-1	化学反应速度表达式.....	97
7-2	一级反应.....	97
7-3	二级反应.....	99
7-4	链反应.....	101
7-5	反应速度与温度的关系.....	102
第八章	原子构造	104
8-1	氢原子光谱.....	104

8-2	玻尔理论.....	105
8-3	薛定谔波动方程.....	108
8-4	氢原子的电子状态.....	110
8-5	周期表与电子排布.....	112
第九章	化学键.....	119
9-1	离子键.....	119
9-2	共价键.....	121
9-3	分子轨道法.....	123
9-4	共价键的极性.....	124
9-5	共价键的方向性.....	125
9-6	π 电子云.....	127
9-7	配位键.....	128
9-8	氢键.....	12
第十章	分子和晶体的结构.....	131
10-1	分子光谱.....	131
10-2	转动光谱.....	132
10-3	振动光谱.....	13
10-4	电子光谱.....	13
10-5	核磁共振.....	13
10-6	偶极矩.....	138
10-7	分子的磁性.....	137
10-8	电子衍射.....	137
10-9	X射线衍射.....	138
附录		140
一、重要的常数.....		140
二、各种能量单位的换算.....		140
三、SI单位及其换算表.....		141
习题解答		142
日、中、英名词对照表		152

第一章 气 体

1-1 绪 论

目前已经知道有103种元素[⊖]，这些元素都可用元素符号（或原子符号）来表示。同一种元素所构成的物质叫单质；由两种或两种以上的元素所构成的物质叫化合物。如果有两种或两种以上的单质都是由同一种元素所构成的，那么，这些物质就叫同素异性体。例如，金刚石和石墨都是由碳元素组成的单质，所以，金刚石和石墨是同素异性体。

把原子量为12的碳，即碳的同位素¹²C的原子量的 1/12 作为质量的单位时，这个质量单位就叫做原子量单位，其符号用 u（或amu）表示。原子量或分子量就是用原子量单位表示的一个原子或一个分子的质量。把克单位附到原子量或分子量后边的量叫作一克原子或一克分子，通常它们还叫作一摩尔（mol）。一摩尔中的原子或分子数是一定的，即为 $6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ，此数叫作阿佛加德罗数（ N_A ）。因此，原子量单位和克单位换算关系为：

$$1u = \frac{1}{6.022 \times 10^{23}} \text{g} = 1.66 \times 10^{-24} \text{g}$$

把与一个单位的氢或 8 个单位氧相化合时的其它元素的量叫作那种元素的当量。把以克为单位的当量数叫作一克当量。此外，原子量除以当量为原子价，即原子量/当量=原子价。

热和运动都是能量的一种形态。正如在本章第四节所叙述的那样，热就是原子或分子的动能。由焦耳实验可知，机械功可以转变为热，同时，二者在相互转换时的数量关系可用热功当量表

⊖ 当今已知道108种元素了，但习惯上都写作103种。——译者注

示，即

$$1\text{cal}=4.1840\text{J}\ominus$$

今后如不加以特别说明，皆以国际单位制的J（焦耳）来表示功与热。

摄氏温度是把在一大气压下，被空气饱和的水的凝固点定为0，沸点定为100并用符号℃来表示的温度系统。绝对温度是根据气体的体积随温度变化所定义的温度标度，用符号K表示。如以t℃表示摄氏温度，TK表示绝对温度，则二者间关系为：

$$T=t+273.15$$

过去常用“cgs”单位制作为基本单位，即长度用厘米(cm)、质量用克(g)、时间用秒(s)来表示。但近年来，多半用1960年国际度量衡会议所选定的国际单位制。此单位制用符号SI表示，其具体内容归纳在书后的附录中。

1-2 理想气体的状态方程式

一定量气体，在一定温度下，若把压力增大一倍时，则其体积将缩小到一半，如图1-1所示：

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{1}{2}$$

即气体的体积和压力成反比。这就是波义尔定律。改写上式可得：

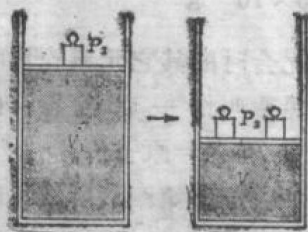


图1-1 波义尔定律

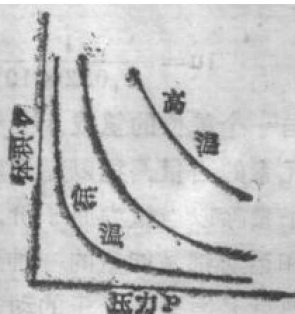


图1-2 $V \sim P$ 曲线

⊖ 在本书中，根据SI单位记法，数字间每隔三位留个空隙。

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = k' \quad (\text{常数})$$

即

$$PV = k' \quad (1-1)$$

$V \sim P$ 间关系也可用图1-2的形式来表示。这种表示定温时 $V \sim P$ 间关系的曲线叫等温线。由于在定温下 V 与 P 成反比，所以等温线是条双曲线，并且，温度越低， $V \sim P$ 曲线越靠近左下方。

一定量气体，在压力一定时，若温度（绝对温度）提高一倍，则其体积也将扩大一倍（图1-3）。即

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} = 2$$

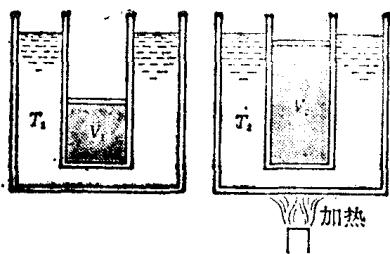


图1-3 盖·吕萨克定律

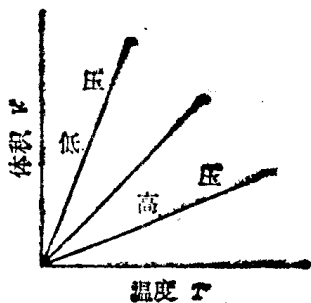


图1-4 $V \sim T$ 曲线

也就是说，体积和绝对温度成正比。这就是所说的盖·吕萨克定律或查理定律^①。改写上式得：

$$\frac{V}{T} = k'' \quad (\text{常数}) \quad (1-2)$$

用图表来表示 $V \sim T$ 的关系时， $V \sim T$ 间呈线性关系，见图1-4。这样的线叫等压线。在同样温度下，由于压力越大，气体体积越小，所以压力越大的等压线其斜率就越小。

实际气体并不完全服从波义尔和盖·吕萨克定律，只是人们假想的理想气体才完全服从这些规律。

^① 原文及图1-3如此。通常认为此定律由Charles 1787年所创立，1802年初由Gay-Lussac写出公式，但还是称为查理定律；盖·吕萨克定律是1808年研究反应气体体积的，不属于这个范畴。——译者注

若把上面两个定律结合在一起考虑时, 那么, 由于体积与压力成反比而与绝对温度成正比, 则可得:

$$\frac{PV}{T} = k \quad (1-3)$$

假定有 n 摩尔的气体, 由于在 1 atm 及 273.15 K 时, 1 摩尔气体的体积为 $22.414 \text{ l}^\ominus$, 所以上式中常数 k 为:

$$\frac{(1 \text{ atm})(n \times 22.414 \text{ l})}{273.15 \text{ K}} = 0.082057 n \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1-4)$$

此常数 $0.082057 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 叫作气体常数(由于去掉了 n 变成 1 摩尔的量, 所以加上 mol^{-1}), 用 R 表示。改写 (1-4) 式可得:

$$\frac{PV}{T} = nR$$

或

$$PV = nRT \quad (1-5)$$

若气体为 1 摩尔, 则得:

$$PV = RT \quad (1-6)$$

(1-5)、(1-6) 式都叫作理想气体的状态方程式。

$1 \cdot \text{atm}$ 也具有能量的量纲。下面, 将用其它的能量单位代替此能量而计算气体常数的数值。 1 atm 是在重力加速度为 980.665 cm/s^2 , 温度为 0°C , 高度为 76 cm 的汞柱所显示出的压力, 又因 0°C 时汞的密度为 $13.595 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则

$$1 \text{ atm} = 76.0 \times 13.595 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 980.665 = 1.01325 \times 10^6 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} \text{(汞柱} \\ \text{高度)} \end{matrix}} \underbrace{\begin{matrix} \text{(汞的} \\ \text{密度)} \end{matrix}} \underbrace{\text{(重力加速度)}}$$

水柱高度

1 dyn (达因) $= 1 \text{ g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$, 它是 “cgs” 单位制中(厘米·克·秒)的力的单位。由于 $1 \text{ dyn} \cdot \text{cm} = 1 \text{ erg}$ (尔格), 则:

$\ominus$ 在SI单位中 l 写作 dm^3 。

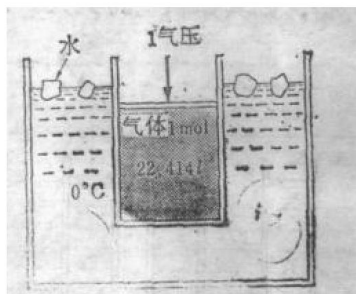


图1-5 气体常数

$$11 \cdot \text{atm} = 10^5 \times 1.01325 \times 10^8 \text{ dyn} \cdot \text{cm} \\ = 1.01325 \times 10^9 \text{ erg}$$

所以, 若用“cgs”单位制表示气体常数时, 则:

$$R = 0.082057 \times 1.01325 \times 10^9 \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 8.314 \times 10^7 \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又因 $10^7 \text{ erg} = 1 \text{ J}$, 故

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于在SI单位中能量是用焦耳(J)表示的, 故此数为R的标准值。而 $1 \text{ cal}(\text{卡}) = 4.184 \text{ J}$, 所以R也可表示为:

$$R = \frac{8.314}{4.184} = 1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

依据理想气体的状态方程式, 从所测得的气体密度值便可以计算该气体的分子量。若测得体积为V的容器中的气体质量为w, 因密度 $\rho = w/V$, 摩尔数 $n = w/M$, 所以由(1-5)式可得:

$$PV = \frac{w}{M} RT$$

$$M = RT \frac{\rho}{P} \quad (1-7)$$

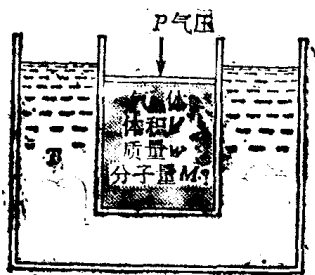


图1-6 由气体密度求分子量

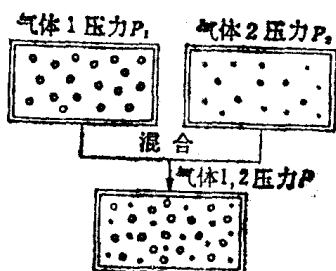


图1-7 分压定律

1-3 理想混合气体

首先考虑两种成分的混合气体。如图1-7所示, 把这两种气体分别叫作气体1, 气体2, 并规定二者在单独充满容器时所呈现的压力 P_1 、 P_2 叫作各自的分压力。另外, 把混合气体的压力 P

叫作总压力。由此可得：

$$P = P_1 + P_2$$

上式即为道尔顿分压定律的数学表达式。当混合气体是由两种以上的成分所组成时，上式可引伸为：

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

若考虑各组分气体各自单独充满容器时，则有下列各式：

$$P_1 V = n_1 RT$$

$$P_2 V = n_2 RT$$

.....

式中， V 为容器的体积， $n_1, n_2, \dots$ 分别为各组分气体1, 2,的摩尔数。故

$$\begin{aligned} P &= P_1 + P_2 + \dots = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + \dots \\ &= (n_1 + n_2 + \dots) \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V} \end{aligned} \quad (1-8)$$

即 $PV = nRT$

式中 n 为混合气体的总摩尔数。由上可知，混合气体也与单一气体一样服从同一状态方程式。

现在来考虑按图1-8那样装有气体的容器。气体1和气体2间装有隔板。当把隔板撤掉时，体系将变成下边那样状态。由于混合气体及每一个单独的气体的压力皆为 P ，所以摩尔数与体积成正比，即 $n_1 : n_2 : (n_1 + n_2) = V_1 : V_2 : (V_1 + V_2)$

故 $\frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (1-9)$

由上式可知，混合气体中气体1的摩尔分数（等式左边）等于其体积

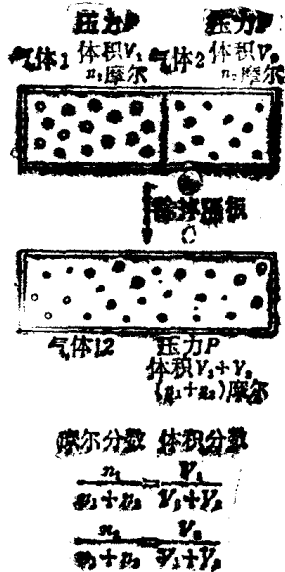


图1-8 摩尔分数和体积分数

分数 (等式右边)。同理,

$$\frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{V_2}{V_1+V_2}$$

通常, 气体 1 和气体 2 的摩尔分数写作 x_1, x_2 , 于是得

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$$

1-4 气体分子运动论

根据分子的力学运动规律来说明气体行为的理论叫作分子运动论。依分子运动论的观点认为, 压力是一种由于气体分子对容器壁的撞击而产生的力, 而温度则是分子运动程度的标志。

分子运动论首先假定气体有以下三个性质:

(1) 气体分子在不断地进行着无规则的运动, 气体分子的体积很小以至于可以忽略不计。

(2) 分子之间没有相互作用。

(3) 在分子间以及分子与容器壁间的碰撞中, 动能和动量都是守恒的。

进而指示, 满足这三个条件的气体就是理想气体。

现在来考虑边长为 l 的容器中的气体。沿着此立方体三个棱的方向上分别取 x, y, z 三个轴。假定质量为 m 的一个分子的速度为 u , 其在三个轴上的速度分量为 u_x, u_y, u_z , 则可得:

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

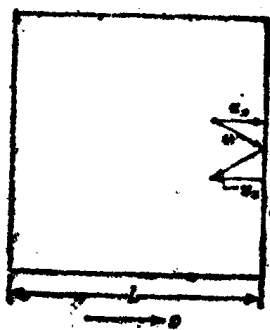


图1-9 分子和器壁的碰撞

在分子和器壁碰撞时, 如图 1-9 所示那样, 碰撞前后在与器壁垂直的方向上的速度分量 (x 分量) 将改变方向。即速度 (也包括方向) 的改变量为 $2u_x$, 所以动量变化为 $2mu_x$ 。由于一个分子在第二次与同一器壁碰撞之前在 x 轴方向上移动的距离为 $2l$, 所以, 一个分

子在单位时间内与x轴垂直的器壁的碰撞次数为 $u_x/2l$ 。因此，一个分子在1秒钟内，由于与器壁碰撞而使x轴向上的动量变化为：

$$\underbrace{2mu_x}_{\text{一次碰撞所产}} \times \underbrace{u_x/2l}_{\text{一秒钟内碰撞次数}} = \frac{mu_x^2}{l}$$

假定容器内有 N 个分子，那么，在一秒钟内，对器壁撞击而产生的x轴向上的总动量变化为 Nmu_x^2/l 。在分子数很多的情况下，因分子速度各不相同，所以 u_x^2 要换成 $\overline{u_x^2}$ （速度平方的平均值）。由于单位时间内动量的变化是力，而压力是单位面积上所承受的垂直方向上的力，所以用器壁面积 l^2 去除上面所得到的动量变化，便可得到与x轴垂直的器壁上所承受的压力 P ，即

$$P = \frac{Nmu_x^2}{l} \cdot \frac{1}{l^2} = \frac{Nmu_x^2}{l^3} = \frac{Nmu_x^2}{V}$$

式中 $V=l^3$ ，为容器的体积。

因为气体分子的运动是无规则的，所以在各方向上的速度分量值是相同的，即

$$\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} = \frac{\overline{u^2}}{3}$$

由此

$$P = \frac{Nmu^2}{3V} \quad (1-10)$$

对其它器壁所产生的压力是相同的。通常把 $(\overline{u^2})^{\frac{1}{2}}$ 称作根均方速度 $\ominus$ 。

对1摩尔气体而言，上述分子数 N 即为阿佛加德罗常数 N_A ，故

$$PV = \frac{1}{3} N_A m \overline{u^2}$$

$\ominus$ 亦称均方根速度。——译者注

又因一个分子的平均平动能为 $m\bar{u}^2/2$, 所以一摩尔气体分子的平动能 $E_k \ominus$ 为:

$$E_k = \frac{1}{2} N_A m \bar{u}^2 \quad (1-11)$$

由上边 PV 及 E_k 两个公式可得:

$$E_k = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} RT \quad (1-12)$$

由 (1-12) 式可知, 分子的平动能与绝对温度成正比。另外, 由于三个平动自由度上的均方速度相等, 故根据 (1-12) 式可知一摩尔气体在每一个自由度上的平动能为 $1/2 RT$ 。

1-5 气体分子的速度

令一个分子的平均平动能为 ϵ_k , 依 (1-12) 式可得:

$$\epsilon_k = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT \quad (1-13)$$

式中 k 为玻兹曼常数, 其数值如下:

$$\begin{aligned} k &= \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \times 10^7}{6.022 \times 10^{23}} = 1.381 \times 10^{-16} \text{erg} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

另外, 由 (1-11) 式可得:

$$E_k = \frac{1}{2} N_A m \bar{u}^2 = \frac{1}{2} M \bar{u}^2 \quad (M \text{ 为分子量})$$

根据上式和 (1-12) 式, 则

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} M \bar{u}^2 &= \frac{3}{2} RT \\ \bar{u}^2 &= \frac{3RT}{M} \\ \sqrt{\bar{u}^2} &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} \end{aligned} \quad (1-14)$$

⊖ 角注 k 为 kinetic (运动的) 的字头。