

高等学校教学用书



物理化学教程

上册

华·阿·基列耶夫著

高等教育出版社

高等学校教学用书



物理化学教程

下 册

华·阿·基列耶夫著

高等教育出版社

統一書號 13010·717

定價 ¥1.30

高等学校教学用书



物理化学教程

上册

华·阿·基列耶夫著
張志炳 殷恭寬等譯

高等教育出版社

高等学校教学用书



物 理 化 学 程
下 册

华·阿·基列耶夫著
張志炳 殷恭寬等譯

高等教育出版社

本书是苏联作者华·阿·基列耶夫(В. А. Киреев)根据他本人在1951年著的“物理化学”(Курс физической химии)一书改写的。新版原书于1956年由苏联国立化学科技书籍出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы)出版,經苏联高等教育部审定为化学系教科书。

在新版修訂中,有很多修改和补充,特别是电化学、原子結構和分子結構等章节几乎是重写的。同时,刪去了胶体状态一章。

书中指出了現象和規律的辯証性質,并闡明了物理化学发展的主要阶段及为了用唯物观点研究現象所作的斗争。

全书計十九章,中譯本分上下两册出版。上册包括緒論和第1—12章。

本书旧版(1951年版)中譯本“物理化学”上、下册亦系我社出版,由王維彰、周介湘、殷恭寬、張志炳、崔有信、潘家求、薛祚鍾等人譯校,今新版(1956年版)中譯本改名为“物理化学教程”,由殷恭寬同志修訂,作为初版印出,因旧版系供非化学系学生用,所以新旧两版同时发行。

物 理 化 学 教 程

上 册

华·阿·基列耶夫著

張志炳 殷恭寬等譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7号
(北京市书刊出版业营业許可証出字第054号)

商务印书館上海厂印刷 新华书店发行

統一書号 13010·709 开本 850×1168 1/32 印張 25 1/16
字數 338,000 印數 1—6,000 定價(4) 洋 1.70
1950年12月第1版 1953年12月第1次印刷

本书是苏联作者华·阿·基列耶夫 (В. А. Киреев) 根据他本人在1951年所著的“物理化学”(Курс физической химии)一书改写的,于1956年由苏联国立化学科技书籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版,经苏联高等教育部审定为高等学校化学系用教科书。

全书計十九章,中譯本分上下两册出版,本书为下册,包括第13—19章。

旧版(1951年)譯本“物理化学”上下册亦系由我社出版,由王繼彰、周介湘、殷恭寬、張志炳、崔有信、潘家来、薛祚鍾等譯校。新版(1956年)譯本改名为“物理化学教程”,由殷恭寬修訂,作为初版印出。因为原书旧版系供非化学系用,新版系供化学系用,所以新旧二版譯本同时发行。

物 理 化 学 教 程

下 册

华·阿·基列耶夫著

張志炳 殷恭寬等譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內康恩寺7号

(北京市市刊出版业营业許可証出字第034号)

上海市印刷四厂印刷 新华书店发行

統一書号13010·717 开本850×1168 1/32 印張11 1/16

字數 301,000 印數 1—12,000 定价(4) 1.30

1959年12月第1版 1959年12月上第1次印刷

序

这本物理化学教科书系供化学高等学校和化学系学生之用。本书是根据作者在 1951 年所著“物理化学”一书所改写。在新版修訂中,有很多修改和补充,特别是电化学、动力学、原子結構和分子結構等部分,前两部分几乎是重写的。同时,删去了胶体状态一章。

在关于晶态(晶体的内部結構)一章中,仍旧不是着重于晶格結構的几何規律性,而是着重于晶体內质点間鍵的本性。

关于物理化学的實驗和操作,以及物理化学實驗技术方面的材料,因另有很完整的参考书籍,所以本书不再介紹这方面的知識,并且也不多举例。

本书所用術語都按苏联現行的国定全苏标准和苏联科学院技术術語委员会所推荐的術語。

对需要較深入研究的材料,用小号字排印。对删去后而学习后面的內容无損的各节,用星号标注。最后两章論及化学反应的能力和核反应,是对本书补充的主要材料。

在本书的叙述中,与以前一样,作者尽力以各章中的例子来最全面地說明現象的各方面的相互联系。作者也尽量注意引用論証物理化学中的結論、規則和定律的明显的图表和数字材料来較深入地闡明現象的本質。同时,在某些情况下,宁可牺牲一些叙述上的严整性,以避免过多的数学計算,因为这种計算有时反而会使我們难于理解現象的物理意义。

在具体材料中,指出了只从外表上、以及純粹用物理观点去研究化学現象,而不特別反映其化学性質,是有缺陷的。在关于溶液本性的概

念的发展、电离、单相反应的动力学、多相催化作用、以及其他内容中，都指出了这一点。

书中指出所研究的現象与規律的辯証性質，并闡明物理化学发展的主要阶段及拥护用唯物观点研究現象所作的斗争。

本书承評閱者戈尔巴曲夫 (С. В. Горбачев) 教授、米献科 (К. П. Мищенко) 教授以及他們所领导的教研組成員仔細审閱手稿和提出宝贵意見，作者深表感激。在本书修訂中，作者广泛地采納了教研組和个别同志的批評、意見和希望，并因这些帮助而致以深刻的謝意。

华·基列耶夫

目 录

序.....	ix
緒論	1
§ 1. 物理化学的起源 M. B. 罗蒙諾索夫	1
§ 2. 物理化学发展的主要方向	4
§ 3. 物理化学的对象及其意义	10
§ 4. 物理化学的研究方法	13
第一章 原子結構	17
§ 5. 原子-分子学說	17
§ 6. 放射現象	19
§ 7. 带核原子模型	21
§ 8. 氫原子	22
§ 9. 电磁振蕩的一般光譜	24
§ 10*. 輻射的量子理論. 絕對黑体的光譜	27
§ 11*. 氫原子的量子理論	28
§ 12. 在原子中电子的結合能. 电子层	31
§ 13*. 原子的量子理論	36
§ 14. 原子結構和 Д. И. 門捷列夫的元素周期系	39
§ 15*. 质点与波	47
§ 16. 电子在原子中的运动	50
§ 17. 原子核的組成和它們的生成能	51
第二章 分子結構及化学鍵的本性	56
§ 18. 緒論	56
§ 19. 原子对电子的亲力	58
§ 20. 元素的电負性	59
§ 21. 化学鍵的形成	62
§ 22. 离子鍵	63
§ 23. 共价鍵	67
§ 24. 极性鍵	72
§ 25*. 原子的相互影响	73

§ 26*	价键的方向性	78
§ 27*	分子的内旋转	83
§ 28*	分子内原子间的距离	84
§ 29.	极化和折射	85
§ 30.	偶极矩和分子的极性结构	90
§ 31.	氢离子和氢键	94
§ 32*	络合物	96
§ 33*	分子光谱	97
§ 34.	分子的原子生成能和键能	102
§ 35*	等张比容	107
§ 36*	分子的相互吸引	108
第三章	气体	112
§ 37.	緒論。物质的聚集状态	112
§ 38.	气态的本性。理想气体和真实气体	113
§ 39.	理想气体的基本定律	114
§ 40.	理想气体状态方程式	117
§ 41.	通用气体常数	118
§ 42.	理想气体性质的计算	120
§ 43.	理想气体混合物中的分压力	121
§ 44.	气体分子运动学说	123
§ 45.	气体分子运动学说的推论	126
§ 46.	气体分子运动的速度	127
§ 47*	分子的碰撞数和自由路程的长度	131
§ 48.	气体的热容	133
§ 49.	真实气体	138
§ 50.	气体的液化	141
§ 51.	真实气体状态方程式	144
§ 52.	对比状态方程式和对比状态	148
§ 53*	直线直径规则和临界现象	149
§ 54*	压缩系数	150
§ 55*	气体的扩散	150
§ 56*	气体的粘度	154
§ 57.	气体在极低压力下的性质	156
§ 58.	气体在高压下的性质	157
第四章	晶体和无定形固体	158
§ 59.	緒論	158
§ 60.	有关物质晶体状态的基本知识	159

§ 61.* 晶体的伦琴射线分析	160
§ 62. 晶体的内部结构	163
§ 63. 晶体内质点間鍵的类型	164
§ 64. 几何結晶学的要素	167
§ 65. 最紧密排列原理	169
§ 66. 离子晶体。品格能	170
§ 67. 离子晶体的结构和离子半径	173
§ 68. 盐类的晶体水合物	179
§ 69. 共价鍵的晶体	180
§ 70.* 硅酸盐	182
§ 71. 金属	185
§ 72. 合金	187
§ 73. 分子晶体	188
§ 74. 冰	189
§ 75. 有机物体晶体	190
§ 76. 晶态的一般特性	190
§ 77. 真实晶体	191
§ 78. 晶体的熔化温度和熔化热	193
§ 79. 晶体的热容	195
§ 80.* 玻璃体状态	198
§ 81.* 高分子化合物。塑料	201
第五章 液体	204
§ 82. 液态	204
§ 83. 内压	208
§ 84. 液体的密度和克分子容积	208
§ 85. 液体的饱和蒸汽压	211
§ 86. 液体的蒸发热	215
§ 87.* 液体的粘度	217
第六章 热力学第一定律	221
§ 88. 化学热力学的研究对象	221
§ 89. 基本概念和基本量	223
§ 90. 理想气体的膨胀功	229
§ 91. 热力学第一定律	231
§ 92. 盖斯定律	236
§ 93. 化学反应热效应的計算	239
§ 94. 温度对化学反应的热效应的关系	246
§ 95. 内能和热函	253

第七章 热力学第二定律	256
§ 96. 热力学第二定律的基本概念和意义	256
§ 97. 关于过程自动进行的可能性和方向	257
§ 98. 热力学第二定律的统计性	262
§ 99. 热力学第二定律的表述形式	264
§ 100. 热力学的基本循环(卡诺循环)	265
§ 101. 循环的最大有效工作系数	269
§ 102. 熵	272
§ 103. 不可逆过程	274
§ 104. 普遍关系式	275
§ 105. 系统的熵和热力学几率	277
§ 106. 特性函数和热力学位	280
§ 107. 关于平衡	286
§ 108. 新的概念和它们的相互关系	290
§ 109. 循环过程法	293
§ 110. 化学过程	294
§ 111. 第二定律对于研究气体的应用	297
§ 112. 热力学温标	303
§ 113. 外界条件的变化对平衡的影响	304
第八章 相平衡	308
§ 114. 在多相系统中平衡的一般条件	308
§ 115. 化学位	309
§ 116. 相律	311
§ 117. 单元系统	315
§ 118. 相变时的平衡关系	320
§ 119. 饱和蒸气压的比较算法	325
§ 120. 压力对熔点和晶型变化温度的关系	329
第九章 溶液	331
§ 121. 緒論. 溶液組成的表示法	331
§ 122. 气体混合物	335
§ 123. 液态溶液	339
§ 124. 稀溶液. 溶媒饱和蒸气压的下降	341
§ 125. 稀溶液的结晶温度	343
§ 126. 稀溶液的沸点	347
§ 127. 稀溶液的渗透压力	348
§ 128. 渗透压力的热力学	350
§ 129. 溶质分子量的测定	351

§ 130. 濃溶液	352
§ 131. 最簡單系統的飽和蒸气压	354
§ 132. 各種系統的飽和蒸气压	357
§ 133. 活度和活度系数	361
§ 134. 溶液的蒸發熱	364
§ 135. 溶液蒸气的組成	364
§ 136. 溶液的沸點	367
§ 137*. 二元系統的分餾	368
§ 138*. 恒沸溶液	371
§ 139*. 杠杆規則	373
§ 140*. 精餾	375
§ 141*. 各組分間彼此部分溶解的系統的飽和蒸气压	377
§ 142. 互不相溶的液體系統的飽和蒸气压。蒸氣蒸餾	379
§ 143. 氣體溶于液體中的溶液	380
第十章 凝聚系統內的相平衡	384
§ 144. 結論	384
§ 145. 液體的相互溶解度	385
§ 146. 在兩層液態系統中的第三種組分。分配定律	389
§ 147*. 三元系統組成的圖解概念	390
§ 148*. 三元液相系統中的等溫平衡	392
§ 149. 從溶液中的提取	394
§ 150. 固態物質在液體中的溶解度	396
§ 151. 從溶液中結晶。含有簡單低熔混合物的系統的狀態圖	399
§ 152. 各組分間生成化合物的系統	404
§ 153. 各組分間生成混晶(固態溶液)的系統	406
§ 154*. 各組分在液態時具有有限溶解度的系統	409
§ 155*. 各組分發生晶型變化的系統	410
§ 156*. 複雜系統。CaO—SiO ₂ 系統	411
§ 157*. 三元系統	414
§ 158*. 複雜三元系統。CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ 系統	416
§ 159. 熱分析	417
第十一章 化學平衡	421
§ 160. 結論	421
§ 161. 質量作用定律。平衡常數	422
§ 162. 化學反應的等溫方程式	428
§ 163. 化學親力	431
§ 164. 化學反應的等壓和等容方程式	434

§ 165. 多相反应中的化学平衡	437
§ 166. 热定理	442
§ 167. 绝对熵	444
§ 168. 熵值的几种规律	448
§ 169. 在不同温度下的等温位	451
第十二章 化学平衡的计算	453
§ 170. 緒論	453
§ 171. 标准条件下等温位的变化	453
§ 172. 化合物的生成等压位	454
§ 173. 等压位变化和平衡常数的間接計算	456
§ 174. 等压位变化的实验测定法	457
§ 175. 用反应的热效应和熵来计算平衡	459
§ 176. 同类型反应	459
§ 177. 温度对平衡常数的关系	463
§ 178. 用标准熵和反应组分的生成热来计算化学平衡	465
§ 179. 同类型反应的平衡的计算	468

目 录

第十三章 表面现象	473
§ 180. 緒論	473
§ 181. 表面張力	474
§ 182. 表面張力和温度的关系	476
§ 183*. 单元系統內表面現象的热力学	477
§ 184*. 表面大小的变化对于化学平衡的影响	479
§ 185*. 极微小液滴上的饱和蒸气压	481
§ 186*. 微小晶体的熔点	483
§ 187*. 分散度对溶解度的影响	488
§ 188*. 介安状态和新相的生成	484
§ 189. 溶液的表面性质	486
§ 190. 分子在表面上的定向排列	488
§ 191. 两液体間的界面的性质	489
§ 192. 固体表面上的吸附作用	489
§ 193. 吸附等溫綫	491
§ 194*. 毛细管凝結現象	491
§ 195*. 吸附等溫式	492
§ 196. 从溶液中吸附	493
§ 197. 吸附作用与温度和气体种类的关系	494
§ 198. 吸附現象的本性	495
§ 199*. 色层吸附作用	497
§ 200. 吸附作用的实际应用	498
§ 201. 固体的表面膜	499
第十四章 电解质溶液	502
§ 202. 緒論	502
§ 203. 电离假說	503
§ 204. 溶解时电解质的离解。电离的原因	504
§ 205. 溶液中离子的水合作用和溶媒化作用	507
§ 206. 强电解质和弱电解质。弱电解质溶液的性质	508
§ 207. 弱电解质的离解平衡	514

§ 208. 强电解质	515
§ 209. 电解质溶液的热力学性质	517
§ 210. 电解质溶液的化学性质	522
§ 211*. 溶度积	522
§ 212. 水的电离。氢离子浓度。缓冲溶液	525
§ 213*. 盐的水解	529
§ 214. 离子运动的速度。迁移数	532
§ 215. 溶液的电导。比电导	535
§ 216. 当量电导	536
§ 217*. 强电解质的电导	540
§ 218. 弱电解质的电导	543
§ 219*. 电导测定的应用	544
§ 220*. 非水溶液	546
§ 221. 广义胶体理论	548

第十五章 电极反应和电动势551

§ 222. 緒論	551
§ 223. 电动势	552
§ 224. 可逆电池和不可逆电池	559
§ 225. 电极势和原电池的电动势	563
§ 226. 氢电极	569
§ 227*. 甘汞电极	572
§ 228*. 电动势的测定。标准电池	573
§ 229. 温差电池	575
§ 230. 扩散电势	577
§ 231. 氧化-还原电极和氧化-还原电池	579
§ 232*. 原电池的电动势和温度的关系	581
§ 233*. 电位法的应用。化学反应的热力学参变数的测定	583
§ 234*. 溶度积的电位测定法	585
§ 235*. pH 值的电位测定法和电位滴定	587
§ 236*. 非水溶液	589
§ 237. 电解时的化学反应	592
§ 238. 电解的定量定律	593
§ 239. 电解的实际应用	596
§ 240*. 金属的电极结晶	597
§ 241*. 极化	597
§ 242*. 分解电势和超电压	600
§ 243*. 蓄电池	605