

321678

高等学校交流讲义

物 理 化 学

WULI HUAXUE

上 册

南京大学物理化学教研组等编

人 民 教 育 出 版 社

高等学校交流讲义



物 理 化 学

WULI HUAXUE

上 册

南京大学物理化学教研组等编

人 民 教 育 出 版 社

本书是以南京大学物理化学讲义为基础,吸取复旦大学、北京师范大学、吉林大学、北京大学、四川大学等校讲义中部分内容编写而成,可作为综合大学、高等师范学校化学各专业用教材。

本书分上、下两册出版。上册主要包括緒論、气态、热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡等共六章,下册主要包括統計热力学初步、电解质溶液、可逆电池及电动势、电极过程、化学反应的速度、催化反应、光化学反应和鏈反应等共七章(物质结构、胶体化学部分另編有教材)。

簡 裝 本 說 明

目前 850×1168 毫米規格紙張較少,本书暫以 787×1092 毫米規格紙張印刷,定价相应减少 20%。希鉴諒。

物 理 化 学

上 册

南京大学物理化学教研組等編

人民教育出版社出版 高等学校教学用书編輯部
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2号)

商 务 印 书 馆 上 海 厂 印 装
新 华 书 店 上 海 发 行 所 发 行
各 地 新 华 书 店 經 售

統一書号 13010·1002 开本 787×1092 1/32 印張 13 3/16
字數 314,000 印數 1—19,700 定价(5) 1.28
1961年8月第1版 1961年8月上海第1次印刷

序

在讲授物理化学的过程中，我們深刻感到教材建設是提高教学质量的一个重要环节。尽管目前物理化学方面参考书籍很多，但是中文本的很少，而适合于当前同学水平及教学要求的也还比較缺乏，这給物理化学的教学工作增加了一些困难。近几年来，在党組織的領導、关怀和广大师生的共同努力下，各学校結合自己的教学經驗都曾經編写了不少讲义，最近，我們有机会相互交換了教学方面的意見，并閱讀了一些已有的教材，在这基础上就編写了这本书。

本书主要包括热力学基础、溶液、相平衡、化学平衡、統計热力学初步、电化学及化学动力学等部分共十三章。适用学时約在90—120小时。考虑到不同学校的需要在书中还保留了气体一章，若是在先行課程中同学已經掌握了这方面的基本知識則这一章可以省略，其部分內容可以并入化学动力学一章讲授。还考虑到若是学时允許，那末在已經讲授的热力学基础上，再向同学介紹一下統計热力学的主要內容，这对深入理解一些問題会有好处，对以后專門組課程的学习也会帶來方便，所以我們安排了統計热力学这一章。物质結構和胶体化学部分已另有教材出版，所以本书中不再包括这方面的章节。

在編写本书时虽然注意到加强基本理論、联系生产实际并企图在一定程度上反映近代科学水平，和結合辯証唯物主义的觀點来傳授物理化学方面的基本知識。但是由于編者水平和編写時間的限制，本书不論在观点、方法及材料的取舍、文字的表达等方面

都还会存在不少缺点甚至錯誤。希望使用本书的任課教师 and 广大同学提出宝贵意見,以便在有机会再版时进行更正。

本书是以南京大学的物理化学讲义(傅献彩、陈懿等編)为基础,吸取了复旦大学、北京师范大学、北京大学、吉林大学、四川大学等校讲义中的部分内容編写而成。其中緒論部分主要取材于北京大学的讲义,第七章由刘若庄同志执笔补写,第十章主要取材于复旦大学的讲义。参加本书編写工作的有:吳浩青(复旦大学)、刘若庄(北京师范大学)、江元生(吉林大学)、侯廷武(北京大学)、倪則埧、傅献彩、陈懿(南京大学)。

全书最后由傅献彩、陈懿两位同志通讀整理。

編者 一九六一年四月

上册目录

序

緒論	1
----	---

§ 0.1 物理化学的目的	1
§ 0.2 物理化学的形成与发展	4
§ 0.3 物理化学在国民經济中的作用	8
§ 0.4 物理化学的研究方法	10

第一章 气态	15
--------	----

§ 1.1 低压下的气体規律	15
理想气体的状态方程式	15
物态方程式中某些量的量綱及单位	19
理想气体常数 R	19
§ 1.2 气体分子量的測定	21
气体分子量的測定	21
§ 1.3 气体分子运动学說	24
气体分子运动学說的基本公式	25
压力及溫度的統計概念	29
§ 1.4 分子运动的速率分布与能量分布	30
速率分布定律	30
麦克斯威分布定律的实驗驗證	33
根均方速率、数学平均速率与最大或然速率	34
能量分布	36
§ 1.5 气体分子的几种性质	38
分子間的互相碰撞頻率和平均自由路程	38
混合气体的相互碰撞頻率	42
分子与器壁的碰撞頻率	43
气体的粘滯性	44
§ 1.6 实际气体的状态方程式	47
实际气体的行为	47
克劳修斯方程式	50
范德瓦尔方程式	51

其他状态方程式	59
§ 1.7 气体液体間的轉变	60
临界温度与临界压力	66
气体与液体的恒温綫	67
范德瓦耳方程式与恒温綫	69
对比状态	69
§ 1.8 实际气体的計算	69
第二章 热力学第一定律及其应用	69
§ 2.1 热力学概論	69
热力学的目的和内容	69
热力学的方法和应用限度	69
体系的性质和状态	69
热力学平衡	70
§ 2.2 第一定律	71
几个基本概念	71
第一定律	74
内能和状态	75
功与过程	76
热与焓	82
热容量	83
§ 2.3 第一定律对理想气体的应用	86
自由膨胀	86
恒温过程	90
絕热过程	91
§ 2.4 实际气体	95
焦耳-湯姆逊效应	95
μ 值的計算和轉化曲綫	100
气体的液化	103
实际气体恒温过程中的 ΔH 和 ΔU	106
焓在流动体系中的应用	107
*§ 2.5 热容和能量均分原理	108
气体的热容和能量均分原理	108
气体热容的測定	112
晶体的热容	115
*液体的热容	119
§ 2.6 热效应	119
热效应的測定	120

121	热化学反应式的写法	121
§ 2.7	恒压反应热与恒容反应热的差	123
§ 2.8	化学反应热的规律——盖斯定律	124
§ 2.9	各种热效应	126
	生成热	126
	燃烧热	129
	离子生成热	131
	溶解热及冲淡热	132
	水合热	136
	水溶液中的反应热	137
§ 2.10	热效应与温度的关系	138
§ 2.11	热化学计算示例	140
	最高火焰温度的计算	140
	硫酸浓缩过程中的热效应	141
	溶解热与冲淡热的计算	143
第三章	热力学第二定律	146
§ 3.1	热力学第二定律	148
	自动变化的共同性质	148
	热力学第二定律的表述形式	150
	热力学的基本循环——卡诺循环	152
	卡诺定理	156
§ 3.2	熵的概念	157
	可逆循环过程的热温商	157
	可逆过程的热温商与熵函数	160
§ 3.3	不可逆过程中的热温商与熵变	161
	不可逆循环中的热温商	161
	不可逆过程中熵的改变	162
§ 3.4	过程的可逆性与方向性的判据	163
§ 3.5	熵变的计算	164
	恒温过程中熵的变化	164
	非恒温时熵的变化	165
	化学变化中熵的变化	165
	熵函数的存在和熵增加原理的其他推导方法	167
§ 3.6	熵的统计意义和热死论的批判	169
	熵和或然率	169
	热死论批判	174
§ 3.7	赫氏函数和吉氏函数	177

§ 3.8 变化的方向和平衡的一般条件	181
变化的方向	181
平衡的一般条件	182
§ 3.9 热力学函数间的一些关系式——麦克斯威(Maxwell)关系式	185
麦克斯威关系式	185
应用示例	186
§ 3.10 恒温物理变化中的 ΔZ	188
§ 3.11 ΔZ 与温度的关系——吉布斯-赫姆霍兹方程式	190
§ 3.12 单元体系的两相平衡——克劳修斯-克萊貝龙方程式	195
克氏式的推証	195
液体的沸点	197
从分子运动的观点推演克劳修斯-克萊貝龙方程式	198
外压与蒸气压的关系	199
§ 3.13 化学势	201
化学势的定义	201
化学势的一些重要关系式	204
化学势在相平衡中的应用	205
第四章 溶液	207
§ 4.1 引言	207
§ 4.2 偏克分子数量	208
偏克分子数量的定义	209
偏克分子量的求法	212
§ 4.3 拉烏尔定律和亨利定律	214
拉烏尔定律	214
亨利定律	215
§ 4.4 理想溶液和稀溶液	216
理想溶液的定义	216
理想溶液的特性	218
理想溶液的微观说明	219
稀溶液的微观说明	222
稀溶液的依数性质	225
§ 4.5 非理想体系	230
逸度	231
逸度(逸度系数)的求法	232
活度	237
标准态的选定	239
活度(活度系数)的求法	242

*溶剂的渗透系数	245
§ 4.6 完全互溶的双液系	246
蒸汽压—组成图($P-x$ 图)及沸点—组成图($T-x$ 图)	246
双液系的重要热力学方程式:杜亥姆-馬居耳(Duhem-Margules)公式 及其应用	253
蒸馏理论	258
§ 4.7 部分互溶和不互溶的双液系	262
部分互溶的双液系	262
不互溶的双液系	265
溶质在两互不相溶液相中的分配——分配定律	266
萃取	270
第五章 相平衡	272
§ 5.1 相、组分、自由度的意义	274
相	274
组分	275
自由度	276
§ 5.2 相律的推导	277
多相平衡的一般条件	277
相律的推导	280
§ 5.3 单组分体系的相图	282
水的相图	282
*硫的相图	287
§ 5.4 二组分体系的相图及其应用	287
简单低共熔混合物	288
用结晶法提制盐类和粗盐的纯化	299
形成化合物	300
完全互溶的固溶体	303
部分互溶的固溶体	305
区域提纯	308
液相部分相溶(或液相分层)的体系	309
固态中有变化的二元体系	310
*固态和蒸汽的解离平衡图	311
铁碳体系	314
络盐体系	318
§ 5.5 三组分体系的相图及其应用	321
等边三角形坐标法	321
三液体体系	325

二固体-液体的水盐体系	339
直角坐标的表示法	331
水盐体系相图的繪制法	335
水盐体系相图的具体应用	337
三元低共熔混合物	343
§ 5.6 物理化学分析簡单介紹	346
第六章 化学平衡	351
§ 6.1 引言	351
§ 6.2 化学反应的等温式	352
质量作用定律	352
化学平衡的条件	354
平衡常数及其推导	356
范荷甫平衡箱	358
化学反应等温式	360
§ 6.3 气相、液相、和复相反应的化学平衡	362
K_p 、 K_c 、 K_x 和 K_a	362
气相反应平衡示例	366
液相反应平衡示例	368
复相反应平衡示例	370
§ 6.4 生成吉氏函数	371
标准状态下吉氏函数的变化	371
标准状态生成吉氏函数	371
有关平衡問題的一些計算	371
§ 6.5 温度、压力对化学平衡的影响	371
温度对化学平衡的影响	371
奈恩斯特(Nernst)近似公式	371
压力对化学平衡的影响	371
勒夏忒列-布罗恩(Le Chatelier-Braun)原理	371
§ 6.6 热力学第三定律	371
热定理	371
热力学第三定律	371
第三定律的討論	371
熵的計算	371
绝对熵的表值及其应用	371
§ 6.7 化学亲和力和吉氏函数的变化	371
化学亲和力	371

附录 I

附录 II

附录 III

附录 IV

附录 V

附录 VI

反应的方向.....	397
附录 I. 麦克斯威速率分布公式的推导.....	1
附录 II. 斯特林近似公式的简单证明.....	4
附录 III. 一些常用的物理常数和变换系数.....	5
附录 IV. 常用的数学公式.....	6
附录 V. 国际原子量表.....	8
附录 VI. 四位对数表.....	9

緒 論

§ 0.1 物理化学的目的

物质运动按照它们的特征可以区分为几种特殊的基本形式(即机械的、物理的、化学的、生物的)。在各种形式之中与原子或原子团的重新排列或交互变化有关的一种运动形式称为化学运动。化学便是研究这类运动的科学。化学运动表面上看来千变万化,非常复杂,但实际上却存在着内部联系的规律性。对于这些规律的研究往往是从观察物理现象和化学现象的联系入手,并且在方法上主要采取了物理学上的方法,也就是说通过研究运动的化学形态与物理形态的过渡以及有关因素的影响来掌握物质变化的基本规律,这样就形成了物理化学这门科学分支。

生产技术上新的要求对于自然科学的发展始终起着推动作用,生产实践经常不断地向化学科学提出这样的问题,即如何用最少的时间和劳力,从少量的最易获得的原料出发得到满足人类需要的大量产品。物理化学主要是解决下列几个方面的问题:

1. 化学变化的方向和平衡问题: 包括在指定条件下反应究竟向何方进行,进行到什么程度,反应中伴随的各种物理效应以及平衡与外界条件的依赖关系等。研究这一方面问题的叫做化学热力学。

2. 化学反应的速度和机理问题: 包括进行反应所需要的时间,反应是如何进行的,如何能影响反应的速度以及反应速度与温度、催化剂的关系等。研究这一方面问题的叫做化学动力学。

3. 生产实践向化学提出各种各样具有规定性能的新产品的要求,要控制这些产品的性能以及深入解决化学热力学和动力学的問題,就必需深入了解物质的内部結構。研究化学物质存在的种种形式,研究内部結構、化学成分与物质性能間联系的規律性是物质結構学的任务。

在实际过程中,平衡、速度、結構等基本問題往往是相互联系、相互制約而不是彼此独立无关的。

本課程中的一些独立部分如复相平衡、电化学等最終也可以归結为上述几个基本問題,这些部門中往往是既有热力学問題也有动力学和結構的問題。

化学与物理学間的緊密联系是不言而喻的。化学运动包含或是伴随有物理运动,因此要完全脫离开物理原因來說明化学运动的規律性是很困难的。譬如,电化学过程中,在化学变化的同时伴随有电的物理效应。因此所有电化学的过程必需服从有关电的一切物理規律性。在物理学中研究能量相互轉化的热力学規律性在化学中則发展为化学热力学。此外物理学还为研究化学基本規律提供了一系列行之有效的实验方法(电磁学的、光学的、热力学的、原子物理学的等)这也是采用物理化学这一名詞的緣由。

应当注意,我們必須反对把化学运动简单地还原为机械运动总和的那种机械論观点。必須把化学运动看作是比机械运动更高一級的运动形式,高級运动包括了低級运动,同时又有它自己独特的規律性。例如上面說的在化学热力学和电化学处理的体系中固然必須服从相应的物理学規律,但显然物理規律性不能說明全部問題,因为这里发生了更高一級的运动形式——化学变化。

物理化学与化学中的其他領域(无机化学、分析化学、有机化学等)間有着密切的联系,了解这种关系可以进一步明确物理化学的目的、任务和学习物理化学的必要性。无机化学、分析化学、有

机化学等有各自特殊的研究对象,而物理化学則着重研究在化学領域内具有更普遍,更深入因而也是更本质的內在規律性。大致說来这是“特殊”与“一般(或普遍)”間的辯証关系,由于特殊与一般間的相互联系,所以“如果不認識矛盾的普遍性,就无从发现事物运动发展的普遍原因或普遍的根据;但是,如果不研究矛盾的特殊性,就无从确定一事物不同于他事物的特殊的本质,就无从发现事物运动发展的特殊的原因……”^①。特殊領域中的知識不断地丰富和发展一般的規律,一般的規律又反过来指导“特殊”,人类对事物認識的深入过程总是这样由“特殊”到“一般”,再由“一般”到“特殊”循环式地向高級发展。由此可見物理化学与化学的其他部門間是相輔相成的。前面所提到物理化学研究的基本問題如化学变化中的平衡問題,速度机理問題,物质結構問題等实际上也正是其他化学部門最关心的問題。例如分析化学中广泛应用的溶度积和沉淀的理論,关于电离平衡和氧化还原法的理論就离不开化学热力学的一般規律。在有机化学中如何提高反应速度,提高轉化率(如有机催化)也是极重要的問題之一,在这里物理化学的成就与研究方法就有重要的应用。至于近代物质結構学对有机化学的影响是众所周知的。学习无机化学时周期律起着很大作用,在有关物质結構的討論中則能給予元素周期律的本质和內在規律以更深刻的揭露。由此可見物理化学是将化学領域中各个現象联系起来,对其中一般規律性予以更深刻更本质的探討。

應該指出,一切自然科学中的結論,其正确程度完全决定于它是否能正确地反映客觀世界的規律。但是还應該注意到,一切自然科学的最終目的都不單純是要正确地反映客觀世界,主要的还在于通过对客觀規律的認識来指导实践,即通过对規律的掌握,更有效的利用自然財富改进生产技术为发展生产和改善生活服务。

① 毛澤东选集,第二卷,776頁,人民出版社,1952。

毛主席在實踐論中也教導我們：“認識從實踐始，經過實踐得到了理論的認識，還須再回到實踐中去。”^① 在物理化學的學習和研究中必須堅決反對脫離生產實際，並清除“為科學而科學”的思想影響，使理論和實際密切地聯繫起來。

§ 0.2 物理化學的形成與發展

與生產力低水平相適應的那些化學發展階段（以實用化學技藝為特征的“實用時期”——相應於奴隸社會，“煉丹時期”——相應於封建社會），化學領域中還談不上有什麼理論，更談不上成為一門科學。十六世紀資本主義開始萌芽，出現了工廠、農場、商品暢銷，從而推動了生產。化學開始從煉丹術下解放出來面向生產，首先是出現了以醫藥化學為特征的醫藥時期。十七世紀由於冶金工業的普遍發展，化學家注意到燃燒現象的解釋，提出了普遍性的化學理論——“燃素說”。隨着社會生產的進一步發展，化學逐漸脫離了幼稚階段向近代化學過渡，從作為一種技藝而向科學過渡。於是，物理化學成為科學上的一個科目的條件也就成熟了，十八世紀中葉偉大的俄國科學家，唯物論者羅蒙諾索夫，他充分地估計到化學與物理相結合的方法的必要性，第一個提出了“物理化學”這一術語，於 1752 年開始講授物理化學這門課程並安排了實驗內容。

十八世紀後半期英國開始了產業革命，使手工業開始向機械工業過渡。紡織、染色、玻璃、金屬加工工業等的發展，促進了基本化學工業的迅速發展。如果說十八世紀中葉生產還是比較分散的話，那末在十九世紀初生產已開始大量集中，小工廠變大廠，機械工業開始蓬勃發展，此時數學和力學已取得較大成就。原子分子論、定比定律等經過多年激烈爭論最終得到確立（1804 年道爾頓

① 毛澤東選集，第一卷，281 頁，人民出版社，1952。

的原子論, 1811 年亞佛加德羅的分子論, 1807 年定比定律), 新的科學部門如氣體動力學、有機化學等亦不斷誕生。至十九世紀中葉隨着生產的發展化學已經積累了不少的事實, 急待於總結、歸納和提高。恩格斯這樣描述了當時的情景說, “大約就在這個時候, 經驗的自然科學達到了如此的發展, 並且獲得了如此輝煌的成果, 以致不但使完全克服十八世紀機械論的片面性成為可能, 而且自然科學本身也因為說明自然界本身中所存在的各個研究部門(力學、物理學、化學、生物學等等)之間的聯繫而由經驗科學變成了理論科學, ……”^① 物理化學就是在这个由經驗科學變成理論科學的時期大大地豐富和成長。十九世紀歐美國家由於對機器的使用, 要求解決熱和機械功的轉換規律問題, 促成了熱功當量的發現(1840—1842 年, 焦耳, 梅耶爾), 導致了能量相互轉化的確切證明(恩格斯稱之為當時三大發現之一)。蒸汽機的廣泛使用, 促使人們對熱功轉換問題進行了廣泛的研究, 在這基礎上確立了熱力學第一定律和第二定律, 並且開始把物理學的規律用到化學中來(蓋斯的热化學定律, 1840 年)。1861 年布特列洛夫化學結構理論的誕生, 1869 年門捷列夫元素周期律的偉大發現, 標志着物理化學進一步的成熟與提高。這就結束了以前在研究無機物、有機物化學性質時的純經驗的方法。結構理論的建立對以後有機化學的發展有重大的影響。周期律的發現不僅是對化學和物理的繼續發展發生了巨大作用, 而且對其他自然科學的發展也有很大影響。由於工業生產中溶液、電池、電解的廣泛應用導致了電解定律的建立(1834 年, 法拉第), 以及稀溶液理論(1884 年, 范荷甫)、電離理論(1886 年, 阿累尼烏斯)、溶液蒸氣壓理論(1884 年, 柯諾伐洛夫)的產生, 這些理論上的成就反過來又指導生產。例如, 溶液的分子理論後來廣泛地應用於石油工業。吉布斯在復相平衡的研究(1876)大大

^① 恩格斯: 自然辯證法, 161 頁, 人民出版社, 1955。