

物理化学简明教程

〔苏〕C.H.康德拉季耶夫 主编

刘 程 张高婷 译

人 民 教 育 出 版 社

物理化学简明教程

[苏] C. H. 康德拉季耶夫 主编

刘 程 张高婷 译

人民教育出版社

本书系根据原著 1978 年修订版译出。原书经苏联高等和中等专业教育部审定为高等学校化学工艺专业学生用教学参考书。

全书内容包括化学键和分子结构、化学热力学、相平衡和溶液、动力学和催化作用、电化学五部分，共计二十二章。修订版较第一版除内容上有增删外，加强了量子力学、热力学和统计学方法的运用。

本书可供高等学校化工类专业及其他有关专业师生教学参考。

КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

издание второе, переработанное и дополненное

Под редакцией доц. С. Н. Кондратьева

МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1978

物理化学简明教程

【苏】С. Н. 康德拉季耶夫 主编

刘 程 张高婷 译

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

国营五二三厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 12 字数 280,000

1981 年 11 月第 1 版 1982 年 12 月第 1 次印刷

印数 00,001—12,000

书号 13012·0692 定价 1.55 元

前 言

物理化学对培养化学工艺工程师起重要作用。一方面，整个化学教学过程是以这门课结束的，因而在例证物理化学的规律时，既可引用有机化学，也可以引用无机化学和分析化学的实际材料。另一方面，物理化学的规律构成了化学工艺过程的理论基础，后者是学生在高年级要学习的。

在本书中，这两个方面都有某种程度的反映。

本书在内容编排上尽管有些旁涉，但还是符合已经确立的传统的。在第二版修订过程中（第一版于1968年出版）注意到了作者本人的教学经验和物理化学教学法的主要趋向。

在这一版中叙述的水平有所提高，删减了一些肤浅部分，增添了新内容。为了便于学生能较好地理解科学的方法论和物理化学各部分之间的深刻联系，本教程的所有章节实际上都加强了量子力学、热力学和统计学方法的运用。

本书的创作构想是C. M. 科契金提出的，生前他积极地参加了编写工作。Г. A. 多勃林科夫撰写了第二——三章，B. H. 尼库林撰写了第四——七、九章，Г. Л. 戈利科夫撰写了第八、十八、十九章，C. H. 康德拉季耶夫撰写了第一、十一——十五章，B. П. 巴拉班诺夫撰写了第十六章，M. З. 齐平撰写了第十七、二十章，戈洛文撰写了第二十一、二十二章。

B. H. 波斯佩洛夫教授、K. H. 别洛诺戈夫教授以及伊凡诺夫化工学院物理化学教研室诸同事，对书稿提出不少宝贵意见和批评，向这些书评者致以谢意。M. M. 波普拉夫斯卡娅帮助整理手稿，也向她表示感谢。

目 录

前言

第一章 绪论	(1)
§ 1. 物理化学的内容和方法	(1)
§ 2. 物理化学发展简史概要	(3)

化学键和分子结构

第二章 化学键和分子间作用的本性	(5)
§ 1. 原子的量子力学原理·德布罗伊关系式·薛定谔方程	(5)
§ 2. 波函数的物理解释·原子的量子力学模型	(8)
§ 3. 对氢原子解薛定谔方程·氢原子的能级和氢原子的 Ψ 函数式	(9)
§ 4. 电子密度在 s、p、d、f 态中的分布特性	(12)
§ 5. 多电子原子的原子轨道	(14)
§ 6. 分子的势能曲线·化学键的特性	(15)
§ 7. 离子键·离子键能的计算	(18)
§ 8. 共价键理论·价键法	(21)
§ 9. 共价键理论·分子轨道 (MO) 法	(26)
§ 10. 分子轨道法中的 π 电子近似法·许克尔简化法	(29)
§ 11. 分子图	(34)
§ 12. 分子间的相互作用力	(37)
§ 13. 氢键	(39)
第三章 分子结构的研究方法	(40)
§ 1. 研究分子的化学方法和物理方法	(40)
§ 2. 偶极矩	(40)
§ 3. 分子折射	(44)
§ 4. 分子光谱·分子光谱的一般介绍	(46)
§ 5. 从转动和振动光谱计算核间距离和特征振动频率	(48)
§ 6. 红外光谱	(51)

§ 7.	综合散射光谱	(56)
§ 8.	分子的电子光谱	(58)
§ 9.	射频频谱学·电子顺磁共振	(61)
§ 10.	核磁共振	(65)
§ 11.	X 射线照相法	(69)

化学热力学

第四章	热力学第一定律·内能和焓	(74)
§ 1.	热力学在化学过程研究中的作用	(74)
§ 2.	热力学基本概念	(76)
§ 3.	平衡过程和非平衡过程	(78)
§ 4.	偏摩尔量	(80)
§ 5.	热力学第一定律的表述形式·内能和焓	(83)
§ 6.	热容·热容与温度的关系	(86)
§ 7.	内能和焓与温度的关系	(89)
第五章	热化学	(91)
§ 1.	热化学方程式	(91)
§ 2.	生成焓·燃烧焓·溶解热	(92)
§ 3.	盖斯定律	(96)
§ 4.	化学反应焓的计算	(97)
§ 5.	化学键能及其在热化学计算中的应用	(100)
§ 6.	反应焓与温度的关系	(101)
第六章	热力学第二和第三定律·熵	(104)
§ 1.	过程的可能性和方向的预计	(104)
§ 2.	热力学第二定律的表述形式	(106)
§ 3.	熵·热力学第二定律的数学式	(106)
§ 4.	热力学第二定律对孤立体系的应用·熵作为过程的自发性和平衡的判据	(109)
§ 5.	理想气体的熵与温度和压力的关系	(110)
§ 6.	可逆过程和不可逆过程的熵变	(111)
§ 7.	热力学第三定律·量热法测定物质的绝对熵	(114)
§ 8.	熵和几率·热力学第二定律的统计性质	(116)
第七章	热力学位	(123)

§ 1.	在封闭体系内内能和焓作为过程的可能性和平衡的判据	(123)
§ 2.	恒容恒温位和恒压恒温位	(124)
§ 3.	特性函数	(126)
§ 4.	恒温过程中热力学位的变化	(127)
§ 5.	吉布斯-赫姆霍兹方程式	(130)
§ 6.	化学反应的最大功和可能性	(131)
§ 7.	物质生成的标准恒压位	(132)
§ 8.	敞开多组分体系中过程的方向·化学位	(133)
§ 9.	理想气体的恒压位和化学位与压力的关系	(137)
第八章	统计热力学基础	(141)
§ 1.	绪论	(141)
§ 2.	状态和	(142)
§ 3.	电子状态和	(144)
§ 4.	振动状态和	(144)
§ 5.	平动状态和	(145)
§ 6.	二原子分子的转动状态和	(147)
§ 7.	热力学量的状态和表示式	(148)
§ 8.	理想气体的热容	(151)
§ 9.	用状态和表示的理想气体的熵	(153)
第九章	化学平衡热力学	(156)
§ 1.	化学平衡·质量作用定律	(156)
§ 2.	质量作用定律的热力学推导	(158)
§ 3.	多相反应中的化学平衡	(160)
§ 4.	反应恒压位的变化与平衡常数之间的关系式·反应的等温方程式	(162)
§ 5.	反应等温方程式的应用	(164)
§ 6.	用状态和表示的平衡常数	(166)
§ 7.	反应恒压位变的间接计算·平衡的组合	(167)
§ 8.	平衡常数与温度的关系·反应等压方程式	(168)
§ 9.	平衡常数与压力的关系	(170)
§ 10.	平衡移动原理	(171)
§ 11.	从热数据计算化学平衡·纳恩斯特热定理	(171)
§ 12.	利用标准热力学量计算化学平衡	(175)

§ 13. 对比恒压位	(179)
§ 14. 实际气体体系的平衡热力学·逸度和活度	(181)
§ 15. 逸度的计算	(184)

相平衡·溶液

第十章 相平衡热力学·物质的聚集态转变 (186)

§ 1. 多相体系中的相平衡·吉布斯相律	(186)
§ 2. 固体和液体的蒸气压·克劳修斯-克拉佩龙方程式	(190)
§ 3. 克劳修斯-克拉佩龙方程式的积分	(192)
§ 4. 单组分体系中的相平衡·纯物质的状态图	(193)
§ 5. 多晶型转化	(195)

第十一章 二组分和三组分体系中晶体-熔体(溶液)的

平衡 (198)

§ 1. 物理化学分析——多相平衡和相变的实验研究法	(198)
§ 2. 热分析·结晶(熔化)的组成-温度图的绘制	(199)
§ 3. 固态中组分完全互溶的体系	(200)
§ 4. 固态中组分完全不互溶的体系	(202)
§ 5. 固态中组分部分互溶的体系	(204)
§ 6. 有化合物生成的体系	(205)
§ 7. 生成熔化时分解的化合物的体系	(206)
§ 8. 三组分体系的组成的图示法	(208)
§ 9. 形成一低共熔混合物的三组分体系的状态图	(210)

第十二章 二组分体系中的溶液-蒸气平衡 (212)

§ 1. 溶液的一般性质	(212)
§ 2. 挥发性液态物质的二组分溶液的分类·理想溶液和无限稀释溶液的基本特性	(213)
§ 3. 饱和蒸气压与液态溶液组成的关系·杜亥姆-马居耳方程式	(216)
§ 4. 溶液各组分的活度	(218)
§ 5. 对拉乌尔定律有正偏差和负偏差的溶液	(219)
§ 6. 关于溶液上方的汽相组成·卡诺瓦洛夫定律	(220)
§ 7. 卡诺瓦洛夫定律的热力学论证	(221)
§ 8. 组成-蒸气压图	(222)
§ 9. 组成-沸点图	(225)

§ 10. 蒸馏和精馏.....	(226)
§ 11. 不完全互溶的挥发性混合物·水蒸气蒸馏.....	(229)
第十三章 物质溶解时的平衡	(232)
§ 1. 气体在液体中的溶解·溶解度与压力的关系.....	(232)
§ 2. 气体的溶解度与温度的关系.....	(233)
§ 3. 固态物质在液体中的溶解.....	(234)
§ 4. 两液体部分互溶.....	(236)
§ 5. 三组分液态体系的部分互溶.....	(238)
§ 6. 分配定律.....	(239)
§ 7. 萃取.....	(240)
第十四章 非电解质稀溶液的性质	(242)
§ 1. 渗透和渗透压.....	(242)
§ 2. 渗透压定律·渗透压测定法.....	(243)
§ 3. 溶液上方溶剂的饱和蒸气压.....	(244)
§ 4. 稀溶液的凝固点和沸点.....	(245)
§ 5. 凝固点下降测定法·沸点升高测定法.....	(248)
第十五章 非挥发性物质溶液的热力学	(250)
§ 1. 溶液组分的化学位与温度和压力的关系.....	(250)
§ 2. 溶液的蒸气压曲线.....	(251)
§ 3. 在非挥发性物质的溶液中溶剂和溶质的活度.....	(252)
§ 4. 渗透作用热力学.....	(254)
§ 5. 沸点升高公式.....	(256)
§ 6. 凝固点下降公式.....	(257)
第十六章 电解质溶液	(260)
§ 1. 电离现象.....	(260)
§ 2. 电离的原因和机理.....	(263)
§ 3. 强电解质溶液.....	(264)
§ 4. 电解质溶液的电导.....	(267)
§ 5. 电导测定法的应用.....	(270)

动力学和催化作用

第十七章 形式动力学	(274)
§ 1. 基本原理和基本概念.....	(274)

§ 2.	各种级数的动力学反应方程式	(276)
§ 3.	对峙反应和平行反应	(280)
§ 4.	连串反应	(282)
§ 5.	反应级数的测定	(285)
第十八章 化学动力学理论		(288)
§ 1.	温度对化学反应速度的影响·活化能	(288)
§ 2.	活化能的测定	(290)
§ 3.	活化碰撞理论	(291)
§ 4.	单分子反应的机理	(293)
§ 5.	过渡状态理论	(295)
§ 6.	过渡状态理论的基本方程式	(296)
§ 7.	活化熵·溶液中反应的一些特性	(298)
第十九章 链式反应和光化反应·多相过程		(302)
§ 1.	链式反应	(302)
§ 2.	非支链反应动力学	(304)
§ 3.	支链链式反应	(305)
§ 4.	支链链式反应动力学	(307)
§ 5.	光化反应	(309)
§ 6.	多相过程的特征	(313)
§ 7.	固态物体和气体在液体内的溶解	(315)
§ 8.	新相形成的规律性	(317)
第二十章 催化反应		(320)
§ 1.	催化过程的特性和分类	(320)
§ 2.	均相催化作用	(322)
§ 3.	酸、碱催化作用	(323)
§ 4.	多相催化作用	(325)
§ 5.	多相催化过程的步骤·吸附作用	(327)
§ 6.	多相催化反应动力学	(330)
§ 7.	多相催化理论	(332)

电 化 学

第二十一章 电极平衡·电化学电池		(337)
§ 1.	电化学体系中相界面电位跃	(337)

§ 2.	双电层及其结构.....	(340)
§ 3.	电极电位跃的热力学表示式.....	(342)
§ 4.	电极电位·纳恩斯特方程式.....	(343)
§ 5.	电极的分类.....	(346)
§ 6.	电化学电池.....	(349)
§ 7.	可逆电化学体系内热力学特性与电动势之间的关系.....	(353)
§ 8.	电位测定法.....	(355)
第二十二章 非平衡电极过程		(357)
§ 1.	电解·电解时电化学反应的特性.....	(360)
§ 2.	电解时的极化和过电位.....	(363)
§ 3.	电极反应速度与电极电位的关系.....	(365)
主要参考文献.....		(372)

第一章 绪 论

§1 物理化学的内容和方法

物理化学是在两门重要的自然科学——物理学和化学——的边缘发展起来的。它是一门独立的学科，具有自己独特的研究方法，这些方法广泛地应用于无机化学、有机化学、分析化学和胶体化学，以及其他邻近学科之中。物理化学解决那些跟研究物质各种运动形式的相互关系有关的最为普遍的化学问题，建立物理和化学现象的相互联系。主要着重于研究化学过程随时间进行的规律和化学平衡规律。为此，要引用有关原子和分子的结构及性质的资料。

物理化学课程可以分为几个主要部分。

物质结构——在这一部分研究原子、分子结构和它们的物理、化学性质之间的相互联系。在有关分子结构学说中，研究分子的几何构型、分子内的运动和分子中原子间作用力的本性，以及分子间力。

化学热力学——在物理化学的这一个领域中，以普通热力学的规律为依据，研究各种条件下化学和物理过程的热平衡，判断过程进行的可能性和方向。借助于化学热力学导出化学平衡和相平衡的规律，以及各种参数（温度、压力、浓度）改变时，平衡移动的规律。

在溶液学说部分，讨论溶液的本性和内部结构对溶剂和溶质的化学本性的依赖关系。在这一部分还研究溶液生成的过程和在溶液中发生化学反应的特性。

物理化学分析包括，利用研究体系的物理性质对体系组成和存在条件的依赖关系的几何构型法，来讨论复杂的多组分体系的

平衡和化学作用。

电化学研究物质运动的电学形式和化学形式相互转化的规律,电解质溶液的结构和性质,电解过程,电化学电池的功,金属的电化腐蚀,物质的电化合成。

“化学动力学和催化作用”部分中包括的问题有:化学反应的速度和分子机理,各种多相反应过程的速度和分子机理,以及外界条件(温度、压力、介质、搅拌、催化剂等等)对反应速度的影响。

上述划分是相对的,因为每一个实际的物理化学过程是多方面的。但是,这样的划分有助于较深刻地揭示所研究过程的特征规律性。现今,其中某些部分已分离出来成为独立的学科,例如电化学、光化学、化学动力学、催化作用等等。

在物理化学中,研究物理化学过程和化学过程进行的规律性时,都力图对它们作出定量的表示式。同时,为了从理论上总结所得的实验数据,要用到三种基本方法:统计方法、热力学方法、量子力学方法。

统计物理学方法是以物体的分子本性的学说为依据,从各别的粒子的运动规律和性质及它们的分布服从概率论出发,研究由大量粒子所组成的物质的性质(即所谓宏观性质)。

热力学方法在于不考虑过程机理的条件下,找出体系的各种热力学性质与各种能量转变形式之间的联系。热力学方法还可以用分子运动学理论的结论与用实验方法测得的分子结构数据来加以充实。统计方法和热力学方法同时并用,便产生了统计热力学。

量子力学方法是在物质结构的微粒-波动性概念、能量和状态的断续性基础上建立起来的。量子力学方法广泛地用于原子和分子结构、化学键、物质的反应本领的研究中。

物理化学的理论方法与实验物理法和实验化学法的应用有密

切联系。在研究物质构造、分子结构、化学反应的基元步骤中广泛地应用如下的一些方法，如 X 射线法、光学方法、射频频谱法、质谱法、同位素指示剂、偶极矩测量等等。现代仪器和设备可以在超高压、超低压、超高温、超低温条件下，在强电磁场和强引力场等等中研究物质及其物理化学变化。对于实验结果的处理和一系列理论方程式的解，可以广泛地使用电子计算机。在物理化学的研究中，理论与实验的紧密结合，就能够卓有成效地解决化学及其邻近科学和技术部门的科学问题和应用问题。

§2 物理化学发展简史概要

必须把物理现象和化学现象统一起来，并作为一个独立的科学领域进行研究的想法，早在 200 年前就提出来了。1752 年，M. B. 罗蒙诺索夫在彼得堡为科学院大学生讲授了被他称为物理化学的课程。他写道“物理化学是以物理学的原理和实验为基础，对混合物中进行化学作用时发生的现象加以阐述的科学”。在这个时期为了得到定量规律，在研究化学现象时开始应用最简单的物理方法，确立了物质质量守恒定律和倍比定律（罗蒙诺索夫、拉瓦西、道尔顿）。这个时期发现了气体吸附（舍列）、溶液中的吸附（洛维茨），在电化学领域中进行了最初的研究（伏打、法拉第、B. B. 别特罗夫）。

19 世纪中叶以后，物理化学中又产生一些独立分支，并得到巩固。Г. И. 盖斯（1836）确立了热量守恒定律，这个定律促使了热化学的产生。热力学定律的发现对物理化学的发展起了重要作用（卡诺、焦耳、迈耶、克劳修斯、汤姆逊等等）。吉布斯建立了关于相平衡和化学平衡的热力学理论。Д. И. 门捷列夫发现的周期律，A. M. 布特列洛夫建立的化学结构理论，对于物质的化学本性与其物理性质相互联系的概念之形成起了重大影响。

对物质溶解过程和溶液性质进行研究，终于建立了溶液理论原理（范特荷甫、阿伦尼乌斯、奥斯特瓦尔德、门捷列夫）。在这个时期范特荷甫和阿伦尼乌斯详尽地研究了经典的化学动力学理论，而希托尔夫、科尔劳施、纳恩斯特的研究工作则构成了电化学的核心。

19 世纪末根据实验和理论方法，规定了物理化学的一些主要部门——化学热力学、化学动力学、电化学。1887 年奥斯特瓦尔德在莱比锡创建了第一个物理化学教研室和创办了最早的科学杂志，从那时起，物理化学作为一门独立科学和教学学科得到了人们的承认。

物理化学发展的新阶段（20 世纪初）是与量子理论和波动学（玻尔、普朗克、薛定谔、泡利）的创立联系在一起的。应用了量子力学的方法，物理学家和物理化学家在研究分子结构、晶体结构和认识化学键的本性方面，取得了显著成果。

苏联学者对物理化学的发展作出了巨大贡献。物理化学分析的奠基人 H. C. 库尔纳科夫的学派，电化学和电化学动力学领域的 A. И. 弗鲁姆金的学派，发现了电子顺磁共振现象的 E. K. 扎沃伊斯基的学派，他们的研究工作是举世闻名的。H. H. 谢苗诺夫和他的学生们在链式反应动力学方面的研究，有机催化作用方面的研究（A. A. 巴兰金、H. B. 卡巴泽夫、C. 3. 罗金斯基），И. И. 拉扎列夫和 A. M. 捷列宁在光化学领域的研究，B. A. 卡尔金在聚合物物理化学方面的研究都起着领先的作用。

化学键和分子结构

第二章 化学键和分子间作用的本性

§1. 原子的量子力学原理·德布罗伊关系式·薛定谔方程

化学过程归结为分子变化，即原子间键的生成和断裂。因此，与物质的结构和性质密切相关的化学反应问题，始终是化学的最重要问题。量子力学——微观粒子（电子、原子核等等）的运动和相互作用的理论，对化学结构和化学键本性的问题给以现代科学的解释。

物质的运动是物质的共同性质之一，物质的粒子同时具有微粒性和波动性。“波-粒”的关系是这样的：随着粒子质量的减小，其波动性逐渐增强，而其微粒性逐渐减弱。而当粒子变得可与原子相比拟时，则会观察到典型的波动现象。同时，采用大质量物体的运动规律来描述微粒-波的运动和相互作用是无能为力的。德布罗伊（1924）在建立波动力学或量子力学的方向迈出了第一步。量子力学的一些规律把粒子的微粒性和波动性统一起来。德布罗伊提出了这样的假说，即某种周期性过程是与每一个物质粒子有关。如果粒子运动，那末这个过程就以传播着的波的形式表现出来，这种波称为德布罗伊波或相波。粒子的速度 v 与波长 λ 可由德布罗伊关系式联系起来：

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2-1)$$

式中 m ——粒子（例如电子）的质量； h ——普朗克常数。

从方程式可以看出，静止电子具有无限大的相波波长，并且波

长随电子速度增大而减小。方程式 (2-1) 适用于粒子的自由运动。如果粒子在力场中运动, 那末粒子的波就要用所谓的波函数来描述。利用力学和光学之间某些相似之处, 薛定谔 (1926) 导出了此函数的一般形式。求波函数的办法如下。表示光的平面单色波的场强 E_x 可写成:

$$E_x = E_x^0 \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (2-2)$$

式中 E_x^0 ——波幅; ν ——振动频率; t ——时间; λ ——波长; x ——沿波的传播方向的坐标。

因为波函数方程 (2-2) 对时间 t 和坐标 x 的二次微商相应为:

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} = -4\pi^2 \nu^2 E_x \quad (2-3)$$

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} = -4\pi^2 \frac{1}{\lambda^2} E_x \quad (2-4)$$

所以 $\frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} = \nu^2 \lambda^2 \frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2}$ 。

代入 $\lambda = c/\nu$ (c ——光速), 得到平面光波的波动方程:

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} \quad (2-5)$$

设德布罗伊波的传播可用这种方程来描述, 并且这些波是稳定的球面波, 根据这两个假设可对波动方程做进一步变换。首先提出具有某振动过程的振幅意义的、由坐标 (x, y, z) 决定的新函数 Ψ , 其值按方程 (2-5) 改变。这时以 Ψ 代 E_x , 即得到下面的波动方程:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = c^2 \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) \quad (2-6)$$

消去 t 后 (利用式 (2-3)), 波动方程为下面的形式:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi = 0 \quad (2-7)$$