

新 编

基础物理化学

〔日〕 後藤廉平 等著

尹亨镇 朴今植 等译

高等教育出版社

新编基础物理化学

[日] 後藤廉平 青木幸一郎 広田恒和
吐山尚美 堀襄二 共著
尹亨镇 朴今植 等译

高等教育出版社

本书按(日)青木幸一郎等著《新编基础物理化学》(1977)译出的。

全书共分15章。第1至第6及第14、第15章由朴今植翻译,第7章由韩英哲翻译,第8至第13章由尹亨镇翻译。全书由尹亨镇统一整理定稿。由赵成大教授总校。

本书可供大专理工科有关化学专科学校学生参考。

新编基础物理化学

〔日〕後藤廉平 等著

尹亨镇 朴今植 等译

*

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

复旦大学印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 12.375 字数 255,000

1987年2月第1版 1987年8月第1次印刷

印数 00,001— 3,330

书号 13010·01157 定价 2.85 元

前 言

本书是大学基础课或专业课的基础物理化学教材，也可作为参考书使用。我们曾用过《新编物理化学》一书进行物理化学教学。光阴易逝，那已是10多年以前的事。在此期间已有部分纸型耗损，又感到部分内容陈旧。因此决定修订《新编物理化学》，出版这本新书。经过补充原版的不足，删掉部分内容后，争取以新面貌问世。

然而本书内容颇感有很多不足之处。对此欢迎读者提出指正。

最后谨向为本书出版竭尽心血的广川书店专务广川节男氏及编辑部菊池真一氏的多方操劳表示谢意。

著者全体

1977年4月

目 录

第一章 总 论

§ 1.1 物质 性质	1
§ 1.2 单质及化合物	1
§ 1.3 纯物质	2
§ 1.4 物质的三态 相 体系	2
§ 1.5 化学反应	3
§ 1.6 化学计算法的各定律和原子、分子的概念	4
§ 1.7 元素周期律	6
§ 1.8 原子量 分子量 原子价 当量	9
§ 1.9 化学式	10

第二章 气体 液体 固体

气 体

§ 2.1 气体定律	11
§ 2.2 理想气体的状态方程式	14
§ 2.3 道尔顿分压定律	16
§ 2.4 气体分子运动论	18
§ 2.5 分子的动能	21
§ 2.6 分子的运动速率	22
§ 2.7 格雷姆气体隙流定律	24
§ 2.8 范德瓦方程式	26
§ 2.9 临界现象	29
§ 2.10 对比状态	32

液 体

§ 2.11 比重	33
§ 2.12 表面张力	34

§ 2.13	粘度	37
§ 2.14	光的吸收	41
§ 2.15	旋光性	43

固 体

§ 2.16	晶体和无定形物质	45
§ 2.17	多晶型 同素异形 同晶型	45
§ 2.18	液晶	45

第三章 状态的变化

§ 3.1	蒸发及凝结	50
§ 3.2	克劳修斯·克拉贝龙方程式	51
§ 3.3	升华	54
§ 3.4	熔化 凝固	55
§ 3.5	固体的转换	55
§ 3.6	特鲁顿规则	56

第四章 溶 液

各种溶液

§ 4.1	扩散	59
§ 4.2	气体的溶解度	60
§ 4.3	溶液浓度的表示方法	61
§ 4.4	固体的溶解度	63
§ 4.5	分布定律	64
§ 4.6	固熔体	65

稀 溶 液

§ 4.7	依数性	66
§ 4.8	渗透压	66
§ 4.9	蒸气压下降	69
§ 4.10	沸点升高	71
§ 4.11	凝固点降低	74

第五章 化学反应速度

§ 5.1	反应速度	78
§ 5.2	反应速度式和反应级数	79
§ 5.3	反应机理	88
§ 5.4	反应速度和温度 活化能	92
§ 5.5	催化反应	95
§ 5.6	光化学反应	95

第六章 化学平衡

§ 6.1	化学平衡	99
§ 6.2	平衡常数与质量作用定律	99
§ 6.3	化学平衡的实例	103
§ 6.4	平衡的移动 吕·查德里原理	108
§ 6.5	温度对平衡常数的影响 范特霍夫方程式	108
§ 6.6	多相体系的化学平衡	110

第七章 电解质溶液

§ 7.1	依数性的异常 电离论	113
§ 7.2	强电解质和弱电解质	114

电 导

§ 7.3	电导率	116
§ 7.4	比电导的测定	119
§ 7.5	柯尔劳许定律 离子的淌度	120
§ 7.6	迁移数	123
§ 7.7	电导测定的应用	127

电 离 平 衡

§ 7.8	电离度	129
§ 7.9	电离平衡和质量作用定律	130
§ 7.10	同离子效应	133
§ 7.11	水的电离	136

§ 7.12	pH	138
§ 7.13	水解	139
§ 7.14	缓冲溶液	143
§ 7.15	酸和碱	146
§ 7.16	指示剂	148
§ 7.17	酸碱滴定	150
§ 7.18	溶度积	152
§ 7.19	活度	154
§ 7.20	德拜-休格尔理论	157

第八章 电 化 学

电 池

§ 8.1	半电池的种类	161
§ 8.2	电极电位	163
§ 8.3	电动势的测定	165
§ 8.4	标准电极电位	166
§ 8.5	电极电位式	168
§ 8.6	氧化还原电位	169
§ 8.7	电池	169
§ 8.8	标准电动势和平衡常数	170
§ 8.9	浓差电池	172
§ 8.10	氧化还原电池	174
§ 8.11	浓差电池的应用	174
§ 8.12	蓄电池	176

电 解

§ 8.13	法拉第定律	177
§ 8.14	分解电压	177
§ 8.15	过电压	179
§ 8.16	电解的应用示例	180

第九章 相律和多相平衡

§ 9.1	相律	184
-------	----------	-----

§ 9.2	单组分体系	185
§ 9.3	二组分体系	187
§ 9.4	气液平衡	187
§ 9.5	液-液平衡	189
§ 9.6	固-气平衡	191
§ 9.7	固-液平衡	193
§ 9.8	合金相图	196
§ 9.9	三组分体系	198

第十章 胶体化学和界面化学

胶体化学

§ 10.1	分散体系	202
§ 10.2	溶胶的制备	204
§ 10.3	布朗运动	206
§ 10.4	沉降	207
§ 10.5	胶体溶液的光散射	209
§ 10.6	唐南膜平衡 溶胶的渗透压	210
§ 10.7	溶胶的粘度	212
§ 10.8	溶胶的电学性质	213
§ 10.9	电渗	214
§ 10.10	电解质对胶体溶胶的影响	215

界面化学

§ 10.11	吸附	217
§ 10.12	界面活性	220
§ 10.13	表面分子膜	223

第十一章 热力学第一定律和热化学

热力学第一定律

§ 11.1	气体膨胀功	226
--------	-------------	-----

§ 11.2	能量的强度因素和容量因素	227
§ 11.3	内能和热力学第一定律	227
§ 11.4	焓、热容量	229
§ 11.5	气体的摩尔比热	230
§ 11.6	可逆过程	230
§ 11.7	等温变化和最大功	231
§ 11.8	绝热过程	233
§ 11.9	焦耳实验	236
§ 11.10	焦耳-汤姆逊实验	236

热 化 学

§ 11.11	反应热	238
§ 11.12	化合物的标准生成焓	240
§ 11.13	能量守恒定律 盖斯定律	241
§ 11.14	反应热的测定	242
§ 11.15	基尔霍夫定律 反应热与温度关系	243

第十二章 热力学第二定律

§ 12.1	熵	247
§ 12.2	熵的计算	248
§ 12.3	熵的绝对值	251
§ 12.4	熵的意义	253
§ 12.5	孤立体系的熵变化	255
§ 12.6	热力学第二定律	257
§ 12.7	可逆循环的效率 卡诺循环	258
§ 12.8	赫姆霍兹自由能	259
§ 12.9	吉布斯自由能	260
§ 12.10	吉布斯自由能的意义	261
§ 12.11	化合物的标准生成自由能	263
§ 12.12	热力学函数及其关系式	267
§ 12.13	化学位	268

第十三章 热力学的应用

§ 13.1	克拉贝龙-克劳修斯方程式	272
§ 13.2	气体的化学位	274
§ 13.3	溶液中的化学位	274
§ 13.4	自由能和平衡常数 质量作用定律	277
§ 13.5	电池的自由能	280
§ 13.6	电池的电动势	281
§ 13.7	吉布斯-赫姆霍兹方程式	282
§ 13.8	范特霍夫恒压平衡方程式	283
§ 13.9	相律的推导	284
§ 13.10	热力学第零定律和第三定律	286
§ 13.11	不可逆过程新热力学的发展	286

第十四章 原子结构

§ 14.1	电子	291
§ 14.2	原子核	292
§ 14.3	同位素	292
§ 14.4	α 粒子的散射	293
§ 14.5	氢原子的线状光谱	295
§ 14.6	玻尔-索末菲的原子模型	296
§ 14.7	原子中电子的配布	299
§ 14.8	物质波理论	306
§ 14.9	薛定谔波动方程式	307
§ 14.10	方箱中的自由粒子	309
§ 14.11	类氢离子的波函数	310
§ 14.12	氢原子的电子云	313
§ 14.13	轨道函数	316

第十五章 化学键

§ 15.1	离子键	319
§ 15.2	电离势	320

§ 15.3	电子亲合能	324
§ 15.4	共价键	324
§ 15.5	变分法	325
§ 15.6	氢分子——原子价键法	327
§ 15.7	氢分子——分子轨道法	330
§ 15.8	其他双原子分子的分子轨道	332
§ 15.9	共价键的离子性	336
§ 15.10	共价键的方向性和杂化轨道	338
§ 15.11	π 键 σ 键	341
§ 15.12	分子间力	342
§ 15.13	晶体结构	345
§ 15.14	X 射线衍射	347
§ 15.15	晶体中的键力	348
	习题答案	351
	附 录	356
	索 引	368

总 论

第 1 章

§ 1.1 物质 性质

在自然界中占有一定空间，具有一定重量的称为**物体**。物体的性质可分两类。其一如形状、大小、温度等可任意改变的性质，即**任意性**；另一种，如比重、熔点、沸点等物体所固有且不可任意改变的性质，这种性质叫做**特性**。若以特性为标准分类物体时，分得的各类均由同一物质所组成。如小刀、剪刀、钉子等，尽管各为不同的物体，却均由同一物质(铁)所组成。

物质的特性可分为**物理性质**和**化学性质**。与物质变化无关的性质，称物理性质；与之有关的性质是化学性质。例如，对硫黄来说，其颜色、熔点、沸点等属物理性质；它燃烧变为恶臭气体的性质属化学性质。物质改变特性的变化叫**化学变化**，仅改变任意性的变化称为**物理变化**。

§ 1.2 单质及化合物

由两种以上物质结合生成另一种新物质的化学变化叫做**化合**，由化合生成的物质叫做**化合物**。不可再分解，且不能由其它物

质化合生成的物质叫做**单质**¹⁾。构成化合物以及单质的成分称为**元素**，而同种元素以不同种单质形式存在时，称它们互为**同素异性体**。表示元素用元素符号，表示化合物用化学式。

柏济利乌斯(Berzelius, 1818)提出了用该元素拉丁文名的头一个字或附加拼音中的另一个字表示元素的建议。这就是今天一般使用的**元素符号**或**原子符号**。

§ 1.3 纯物质

不论取那一部分，其物理性质和化学性质在宏观上²⁾皆相同时，称它为均匀。在均匀物质中，同一状态下其物理性质相同的物质叫做**纯物质**。例如蒸馏水在4°C时比重为1，在1大气压、0°C时结冰，在100°C时沸腾。

若在纯物质中混入其它物质，则物理性质有所改变。如食盐水溶液，尽管具有均匀组成，但其冰点或沸点等随食盐水浓度不同而不同。因此，食盐水不是纯物质。

与均匀一词相反，若有2个以上性质不同的部分时，用不均匀一词。

§ 1.4 物质的三态 相 体系

1) 聚集态

纯物质存在的状态，即**聚集态**有**气体**、**液体**及**固体**三种。除特殊物质外，任何物质若温度及压力适当，均能呈现三态中的任意一态。

2) 溶体

1) 这里不考虑放射性元素。

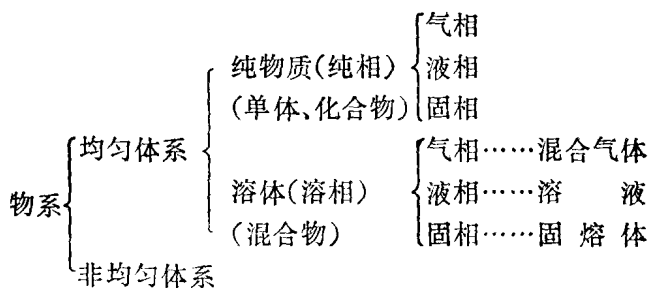
2) 将体系深入到构成它的原子或分子的行为去观察的方法，称为**微观方法**；相反，将体系视为整体来观察的方法，称为**宏观方法**。

食盐水是“具有均一组成的混合物”。如此，由二种或二种以上物质混合形成的均匀体系称为**溶体**。根据溶体存在的状态可分为**混合气体**、**溶液**和**固熔体**三类。当两种物质混合成溶液时，一般将溶液中量多的物质叫溶剂而量少的叫溶质。

3) 相

描述均匀物质时，用**相**一词很方便。例如，烧杯中的水，不论取那一部分均有相同性质，所以是一个相。若有冰块浮在水面时，称有两相存在。又如食盐水因有均匀性质，所以也是一个相。若在烧杯底剩有尚未溶解的食盐，就成两相。

相按其状态，可分为**纯相**和**溶相**，它们又可分为**气相**、**液相**和**固相**。象蒸馏水一样的纯物质为纯相，如食盐水那样的均一混合物，即溶体属溶相。归纳上述关系得如下：



4) 体系

如果物质或物质的集合体看作一整体时，称它为**物系**或**体系**。当体系由一个相构成时，称为**均匀体系**或**单相体系**，由两个以上的相形成的体系称为**非均匀体系**或**多相体系**。如烧杯中的水是均匀体系，而水与冰混在一起，或食盐水底部尚剩有固体食盐时，均属非均匀体系。

§ 1.5 化学反应

由一种或二种以上物质，该物质本身或相互之间发生原子的

重排而生成与原物质不同的新物质的变化称为**化学反应**或简称**反应**。一般化学变化和化学反应具有同样含义。

当描述化学反应时，用化学式表示的反应物与生成物间的量的关系式称为**化学反应式**或**化学方程式**。

引起化学反应的物质或物质的集合体称为**反应物**或**原料**，而所生成的物质叫**生成物**或**产物**。有时将反应物和生成物合在一起称为**反应体系**。

如气体之间的反应或溶液中的反应，在一个相内发生的反应称为**均匀体系的反应**；而在气体与液体之间发生的反应或液体和固体之间发生的反应一样，由两个以上的相之间发生的反应称为**非均匀体系的反应**。根据同样含义，也使用**均匀体系的平衡**及**非均匀体系的平衡**一词。

§ 1.6 化学计算法的各定律和原子、分子的概念

研究参与化学反应的各种物质的质量或体积之间关系的学科称为**化学算法**¹⁾。下述化学计算法的各定律，均为由实验得到的经验定律。

1) 质量守恒定律

不论物质参与何种化学反应，反应前物质的质量总和等于反应后物质的质量总和（拉瓦锡 Lavoisier, 1774）。

2) 定比定律

构成化合物的组分元素的质量均有一定的比例关系²⁾。（普鲁斯特 Proust, 1799）。

1) 化学算法一词，现今以不同的含义来使用。研究物质的物理性质和化学组成及结构关系的学科称为化学算法。

2) 对同位素来说，应将“质量比”改写成“原子数比”。

3) 互比定律

元素B、C各自与另一元素A化合时的质量比等于这两种元素B与C相化合时的质量比成简单的整数比。(利希脱 Richter, 1792)

4) 道尔顿 (Dalton) 的原子论

为解释质量守恒定律和定比定律, 道尔顿创立了原子论。道尔顿认为, 物质是由具有如下性质的称为原子的微粒所组成¹⁾。即

1. 它是形成化学键的最小微粒, 既不能制造也不能分割²⁾。
2. 相同元素的原子的性质和质量皆相同, 但不同元素的原子的性质和质量就不同。
3. 原子是参加化学反应的最小单位, 即化学变化是原子的重排过程。

5) 倍比定律

由两种元素化合生成几种化合物时, 无论哪一元素的一定量与其它元素结合的质量之间互成简单的整数比。(道尔顿, 1803)

6) 气体反应定律

同温同压下, 参加反应的各气体体积及生成物(气体)的体积之间有简单的整数比关系。(盖·吕萨克 (Gay-Lussac), 1808)

7) 阿伏加德罗 (Avogadro) 的分子学说

因相同体积的气体中均含有相同数目的原子, 理应成立气体反应定律。然而却发生如下矛盾现象。

阿伏加德罗(1811)为解决这一矛盾, 把分子和原子加以区别, 创立了分子学说。所谓分子, 应具备如下性质:

1) 有关物质的构成, 古代在印度、希腊已有过种种议论。公元前5世纪, 留希普斯 (Leucippus)、迪莫克里陶 (Democritus) 等一派认为所有物质是由不可再分割的粒子的集合体, 并把该粒子取名为原子。道尔顿试图复活这一古典理论, 以此说明实验事实。

2) 不考虑放射性元素的元素转换。