

物 理 化 学

(1965年修订本)

下 册

南京大学物理化学教研组等编

付献彩 陈 懿 主编



高 等 教 育 出 版 社

北 京 师 范 大 学 化 学 系 翻 印

一 九 七 八、九

54.2
5(下)

1979年6月15日

KG 12/08

本书基本上是按照1964年的综合性大学化学专业“物理化学教学大纲(初稿)”修订而成的。

全书分上、下两册出版。上册包括热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、溶液、相平衡和化学平衡等五章。下册包括电解质溶液、可逆电池的电动势、电解质极化、表面现象、胶体分散体系、化学动力学等六章。各章均附有习题。

本书可作为综合大学、高等师范学校化学各专业的试用教科书。



物理化学

(1965年修订本)

下册

南京大学物理化学教研室编

傅献彩 陈德主编

南京师范学院物理化学教研室编 220 号

高等教育出版社出版(北京蓝山东街)

中华书局上海印刷厂印刷

新华书店上海发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 K1307·5323 定价 0.80元/册 0.80元/册

书号 750.000 印数 10,000—20,000 册 (81) 年 8 月

2001 年 8 月第 1 版 2005 年 10 月第 2 版

2005 年 10 月上海第 2 次印刷

修訂版序

1964年6月，高等教育部在南京召开了化学教材编审委员会扩大会议，会上对物理化学教学大纲进行了全面的修訂，并对今后提高物理化学的教学质量指出了努力的方向。会后，我們就基本上按照此新教学大纲在原书的基础上进行修訂，尽管我們作了很大努力，但修訂后的内容和质量与新大纲的要求仍不免有些距离。

修訂本仍分上下两册出版，上册包括热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡等五章。下册包括电解质溶液、可逆电池的电动势、电解与极化、表面现象、胶体分散体系、化学动力学等六章。修訂本中删去了气态和统计热力学基础两章，还删去了某些过多和較繁的内容，增加了胶体化学部分，并在一定程度上对某些章节作了重新組織，在文字表达上也作了一定的改进。此外，各章之后均附加了习题。习题的数目較多，仅供参考或根据实际情况选作其中的一部分。书中带有“*”号的部分及附录中的若干部分属于可讲可不讲的内容；小字部分可由同学自行閱讀。

限于編者的水平，缺点和錯誤仍在所难免。我們誠懇地希望使用本书的教师和同学随时提出宝贵的意見，以便将来得以改进。

傅献夢 陈懿

一九六四年十月

第一版序

在讲授物理化学的过程中，我們深刻地感到教材建設是提高教学质量的一个重要环节。近几年来，在党組織的领导、关怀和广大师生的共同努力下，各学校結合自己的教学经验都曾經编写了不少讲义，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，在这基础上就选編了这本书。

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，和結合辩证唯物主义的观点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。希望使用本书的教师和广大同学提出宝贵意見，以便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內容編写而成的。其中緒論部分主要取材于北京大学的讲义，第七章(統計热力学初步)由刘若庄同志执笔补写，第十章(电极过程)主要取材于复旦大学的讲义。参加本书选編工作的有：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)、倪则填、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

54.2
5(4)

1979年6月15日

上册目录

修订版序.....	ix
第一版序.....	x
绪论.....	1
§ 0.1 物理化学的目的和内容.....	1
§ 0.2 物理化学的研究方法.....	2
第一章 热力学第一定律及其应用.....	3
§ 1.1 热力学概论.....	6
热力学的目的和内容.....	6
热力学的方法和应用限度.....	7
体系与环境.....	8
体系的性质和状态.....	8
热力学平衡.....	10
热和功.....	11
§ 1.2 热力学第一定律.....	12
热力学第一定律.....	12
内能.....	13
§ 1.3 可逆过程.....	15
功与过程的关系.....	15
准静态过程中的功.....	16
可逆过程.....	18
§ 1.4 焓.....	19
§ 1.5 热容.....	20
§ 1.6 热力学第一定律对理想气体的应用.....	21
理想气体的内能和焓——盖-吕萨克-焦耳实验.....	21
理想气体的 C_p 与 C_v 之差.....	23
绝热过程.....	24
§ 1.7 实际气体.....	29
焦耳-汤姆逊效应.....	29



1103766

μ 的符号问题	31
气体的液化	33
* 实际气体的 ΔF 和 ΔU	34
§ 1.8 热化学	36
化学反应的热效应	37
等压热效应与等容热效应	38
热化学方程式	39
§ 1.9 盖斯定律	40
§ 1.10 各种热效应	41
生成热	41
燃烧热	43
溶解热和冲淡热	44
§ 1.11 热效应与温度的关系——基尔霍夫定律	46
§ 1.12 热化学计算示例	48
最高火焰温度的计算	48
燃烧过程中的热效应	50
习题	51
第二章 热力学第二定律	58
§ 2.1 自发变化的不可逆性	59
§ 2.2 热力学第二定律的一些经典叙述方法	61
§ 2.3 卡诺循环, 卡诺定理	65
卡诺循环	63
卡诺定理	67
§ 2.4 熵的概念	69
可逆循环过程中的热温商	69
可逆过程中的热温商与熵函数	71
§ 2.5 不可逆过程中的热温商	72
不可逆循环过程中的热温商	73
不可逆过程中的热温商	73
§ 2.6 熵增加原理	74
§ 2.7 熵变的计算	75
等温过程中熵的变化	76
非等温过程中熵的变化	77
* § 2.8 熵的统计意义	79

焓和热力学几率——玻兹曼公式	79
热力学第二定律的统计特性	83
§ 2.9 赫氏函数和吉氏函数	84
赫氏函数	85
吉氏函数	86
关于热力学函数的名称和符号问题	86
等温物理变化中的 ΔZ	87
计算示例	89
§ 2.10 平衡条件	91
§ 2.11 热力学函数间的一些关系式	94
基本公式	94
吉布斯-赫姆霍兹方程—— ΔZ 与温度的关系	94
麦克斯威关系式及其简单应用	97
§ 2.12 单元体系的两相平衡	99
克拉贝龙 (Clapeyron) 方程式	99
克拉贝龙-克劳修斯方程式	100
外压与蒸气压的关系	101
§ 2.13 化学势	102
化学势的定义	102
化学势在平衡中的应用	104
§ 2.14 偏克分子数量	105
偏克分子数量的定义	106
偏克分子数量的集合公式	107
吉布斯-杜亥姆公式	108
偏克分子数量的求法	109
偏克分子吉氏函数 (化学势) 与温度、压力的关系	111
§ 2.15 理想气体的化学势	112
习题	114
第三章 溶液	119
§ 3.1 引言	119
§ 3.2 溶液的两个重要实验定律	119
拉乌尔定律	119
亨利定律	120
§ 3.3 理想溶液和稀溶液	121
理想溶液的定义	121

理想溶液中组分的化学势	121
理想溶液的通性	122
稀溶液里溶剂和溶剂的化学势	123
*拉乌尔定律与亨利定律的相互联系	123
稀溶液的依数性质	125
§ 3.4 非理想溶液	131
蒸气压的正偏差和负偏差	131
速度	133
活度	135
*标准状态的选择	137
§ 3.5 完全互溶的双液系	141
液相和气相的组成	141
溶液的沸点—组成图($T-x$ 图)	143
分离原理和恒沸混合物	145
杠杆规则	148
* § 3.6 部分互溶和不互溶的双液系	149
*部分互溶体系的 $p-x$ 和 $T-x$ 图	149
*部分互溶体系的溶解度	150
不互溶的双液系, 蒸气蒸馏	152
溶质在两个互不相溶的液相中的分配——分配定律	154
习题	157
第四章 相平衡	161
§ 4.1 相、组分、自由度的意义	162
相	162
组分	162
自由度	163
§ 4.2 相律及其推导	164
多相平衡的一般条件	164
相律的推导	165
§ 4.3 单组分体系的相图	167
水的相图	168
*硫的相图	170
§ 4.4 二组分体系的相图及其应用	171
简单的低共熔混合物	172
形成化合物	173

*完全互溶的固溶体	181
*部分互溶的固溶体	183
§ 4.5 三组分体系的相图及其应用	185
等边三角形坐标法	185
*部分互溶的三液体体系	187
二固体—液体体系的水盐体系	188
三组分水盐体系相图的一些具体应用	191
习题	193
第五章 化学平衡	199
§ 5.1 质量作用定律	199
§ 5.2 化学平衡的条件	201
§ 5.3 平衡常数	202
平衡常数的推导	203
范特荷甫平衡箱	203
平衡常数的表示式	205
§ 5.4 复相化学平衡	206
§ 5.5 平衡常数的测定和计算示例	208
气相反应的示例	209
液相反应的示例	213
复相平衡示例	214
§ 5.6 化学反应等温式	215
§ 5.7 生成吉氏函数	216
标准状态下吉氏函数的变化	216
标准生成吉氏函数	217
§ 5.8 温度、压力对化学平衡的影响	218
温度对化学平衡的影响	218
压力对化学平衡的影响	221
§ 5.9 热力学第三定律	223
热定理	223
热力学第三定律	223
绝对熵值的计算	224
热力学第三定律的检验	226
习题	227
附录 I 关于气体若干问题的复习	234

(I)理想气体的状态方程式.....	234
(II)气体的通用常数 R	235
(III)混合理想气体.....	236
(IV)实际气体.....	237
附录 I 一些常用的物理常数和变换系数.....	240
附录 II 在理想气体状态下一些气体的克分子热容.....	241
附录 IV 某些有机物质在标准状态下的热力学性质.....	242
附录 V 25°C 时一些化合物的生成热(ΔH_{298}°), 生成吉氏 函数(ΔG_{298}°)和标准熵(S_{298}°).....	243
附录 VI 常用的数学公式.....	245
附录 VII 国际原子量表.....	247
附录 VIII 四位对数表.....	248

原 书 缺 页

§ 7.2 可逆电池与不可逆电池	297
§ 7.3 电动势的测定	300
对消法测电动势	300
标准电池	301
§ 7.4 电池电动势的符号及电池的写法	302
电池电动势的符号	302
电池的写法	303
§ 7.5 可逆电池的热力学	304
电动势和温度的关系	304
电动势与平衡常数	306
从电动势的温度系数求 ΔH , ΔS	306
§ 7.6 电动势产生的机理	309
金属与溶液间电极差的产生	309
电动势的产生	310
§ 7.7 电极电位和电池的电动势	311
标准氢电极	311
标准电极电位	312
甘汞电极	315
从电极电位计算电池的电动势	316
电极的类型	317
计算示例	318
关于标准电极电位的符号和电池电动势的计算方法问题	321
§ 7.8 浓差电池	322
§ 7.9 液体接界电位	323
§ 7.10 电动势测定的应用	326
pH 值的测定	326
电位滴定	328
求氧化还原反应的平衡常数	329
电解质溶液平均活度系数的测定	330
难溶盐类的溶度积	331
本章基本要求	332
习题	332
第八章 电解与极化作用	339
§ 8.1 分解电压	339
§ 8.2 极化作用	343
浓差极化	343
电化学极化	344

过电位的测定	345
氢过电位	347
§ 8.3 电解时电极上的反应	350
金属的析出与氢的过电位	350
金属离子的分离	352
电解还原与氧化	353
§ 8.4 极谱分析的基本原理	354
本章基本要求	358
习题	358
第九章 表面现象	361
§ 9.1 表面张力	362
§ 9.2 弯曲表面	364
弯曲表面下的压力	364
弯曲表面上的蒸气压	366
§ 9.3 液体的铺展与润湿	367
液体的铺展	367
润湿作用	368
§ 9.4 溶液表面吸附	370
溶液的表面张力	370
吉布斯吸附公式	372
分子在两相界面上的定向排列	373
§ 9.5 气体在固体上的吸附	375
物理吸附和化学吸附	376
吸附量的测定	377
吸附曲线和吸附等温式	378
“BET”等温式	383
§ 9.6 固体在溶液中的吸附	386
吸附等温线	386
影响溶液中吸附的一些因素	388
色谱法	389
本章基本要求	391
习题	391
第十章 胶体分散体系	393
§ 10.1 基本概念	393
胶体概念的发展	393
胶体的基本特性	395
§ 10.2 溶胶的制备和净化	398

溶胶的制备	398
溶胶的净化	401
§ 10.3 溶胶的动力性质	402
布朗运动	403
扩散和渗透压	405
沉降和沉降平衡	406
§ 10.4 溶胶的光学性质	410
丁达尔效应和雷莱公式	410
*超显微摄影的原理和粒子大小的测定	412
§ 10.5 溶胶的电学性质	413
电动现象	413
双电层和电动电位	415
§ 10.6 溶胶的稳定性和聚沉作用	419
溶胶的稳定性	419
影响聚沉作用的一些因素	420
§ 10.7 乳状液	425
乳化剂的作用	425
乳状液的垮化和破坏	427
本章基本要求	428
习题	428
第十一章 化学动力学	430
§ 11.1 引言	430
§ 11.2 反应速度及其测定	431
反应速度	431
反应速度的测定法	432
§ 11.3 反应的级数与反应的分子数	433
反应机理(历程)的意义	433
反应的分子数与反应的级数	434
一级反应	435
二级反应	438
*三级反应	441
零级反应	444
§ 11.4 反应级数的测定	445
§ 11.5 一些复杂反应	448
对峙反应	448
连续反应	450
平行反应	452

§ 11.6 反应机理的确定	453
§ 11.7 温度对反应速度的影响	457
范特荷夫规则	457
阿累尼乌斯公式	459
活化能	460
§ 11.8 反应速度理论	462
双分子气体反应碰撞理论	462
过渡状态理论	466
* § 11.9 溶液中的反应	471
§ 11.10 复相反应动力学	476
固体和液体的反应速度理论——扩散理论	476
固体表面上气体的反应	478
阻化作用	479
§ 11.11 催化剂和催化作用	481
§ 11.12 均相催化作用	483
气相催化反应	483
溶液中的催化反应——酸碱催化	484
自动催化	485
§ 11.13 复相催化作用	486
助催化剂、催化剂物、载体	486
催化剂的活性	487
接触催化理论	488
§ 11.14 光化学反应	495
引言	495
光化学当量定律	498
量子效率	496
光化学平衡和温度对光化学反应的影响	499
光化学动力学	501
§ 11.15 燃 烧	503
引言	503
燃烧反应示例	504
燃烧反应动力学的一般公式	508
支链燃烧反应——爆炸反应	509
本章基本要求	512
习题	512
参考书目	522

物 理 化 学

(1965年修订本)

下 册

南京大学物理化学教研组等编

付献彩 陈 懿 主编



高 等 教 育 出 版 社

北 京 师 范 大 学 化 学 系 翻 印

一 九 七 八 、 九

学的任务。

物理化学课程的基本内容主要包括上述三方面的问题。由于物质结构(包括晶体结构)已另设课讲授,故本书内不再讨论。当然,在实际过程中,平衡、速度和结构等问题常常是相互联系、相互制约而不是彼此孤立无关的。本课程中一些独立的章节,如电化学、表面现象和胶体化学、相平衡等虽然讨论不同的对象,但最终也可以归结为上述几个基本问题;这些内容中往往是既有热力学问题,也有动力学和结构问题。

实际生产发展的需要推动着物理化学的研究工作不断地发展,掌握物理化学的知识将有助于我们更深入地认识化学变化的规律性,有助于如何更有效地利用自然资源,改进生产技术,为发展生产和改善生活服务。

§ 0.2 物理化学的研究方法

物理化学是自然科学中的一个分支,它的研究方法和一切科学的研究方法有共同之点。在实践过程中,人们一方面积累了大量的实际知识,另一方面也发现了大量的有待解决的问题。为了探讨这些多种多样的事物的内在联系,人们在已有实践知识的基础上,又进行了有计划的实验。实验的重要性在于通过实验可以人为地控制一些因素和条件,把自然过程有意地加以简化,这样就有可能抓住其中的主要矛盾,从复杂的现象中找出其规律性。从实践和实验的结果归纳出定律之后,为了进一步认识客观事物的本质和内在联系,还必须对定律作出解释和说明,这就需要根据已有事实通过思维、判断和推理,提出假设(或建立模型)说明现象发生的原因。根据假设可以进一步预测新的性质和规律,设计新的科学实验,如果这些推论能和客观事实符合,假设就成为理论。理论之所以重要,不只是在于它能够说明或解释现象,更重要的是因