

物理化學

黃子卿 著

高等教育出版社

01868



PA/8
2017

物 理 化 學

黃 子 卿 著

<13935>

高等教育出版社

本書是黃子卿根據 1954 年高教部所通過的綜合性大學物理化學教學大綱編寫出來的。主要是供綜合性大學化學系三年級生作為教科書。因為本書主要內容是物理化學的基本原理，所以其他高等學校在適當的精簡和補充後也可作為教科書。

物 理 化 學

黃子卿 著

高等教育出版社出版 北京宣武門內景惠寺 7 號

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 051 號)

新华印刷厂印刷 新华書店發行

統一書號 13019·52 開本 850×1168¹/₃₂ 印張 13⁴/₁₆

字數 308,000 印數 54,501—62,000 定價 (6) ¥1.30

1955 年 10 月第 1 版 1959 年 7 月北京第 10 次印刷

目次

序.....	13
第一章 緒論	15
物理化學的目的	15
科學方法	15
研究物理化學的特殊方法	17
學習物理化學的方法	18
物理化學內容	18
物理化學發展小史	18
第二章 物態	20
物質的聚集狀態	20
氣態	21
低壓下氣體各定律	21
實際氣體在極限情況下作為理想氣體	23
理想氣體常數的值	24
氣體和蒸氣的分子量測定法	24
道爾頓分壓力定律	26
理想氣體運動公式	28
平均動能和溫度的關係	30
麥克斯韋速度分佈定律	32
能量分佈定律	33
各種速度的平均值	34
碰撞頻率, 平均自由路程	35
氣體的隙流	37
氣體的粘滯性	37
實際氣體和理想氣體的差別	39

實際氣體的物態公式—范德瓦耳斯公式	41
其他狀態方程式	43
液態	44
物態連續性:	44
臨界常數	44
液體的密度和溫度的關係—直線直徑定律	44
等溫 $p-v$ 曲線	45
范德瓦耳斯方程式和臨界常數	47
物態的對比方程式	49
表面張力:	50
表面張力的意義	50
測定液體表面張力的方法	50
若特伏斯方程式與任綏和奚耳茲方程式	51
等張比容	54
液體的粘滯性:	56
泊塞耳公式	56
粘滯性和溫度的關係	57
粘滯性和壓力的關係	57
混合液體的粘滯性	57
內粘滯性	58
晶態	59
基本概念	59
晶體常數和密勒指數	59
晶系	60
立方晶體內的各種平面	61
立方點陣	62
X 射線與晶體構造	64
X 射線分光計	66
岩鹽的晶體構造	68
原子間的距離與晶體密度的關係	69
其他立方晶體	70
立方密堆積和六角密堆積	71

粉末法	72
第三章 熱力學基礎	73
熱力學的目的和限度	73
能的概念	74
體系和(狀)態	74
能量不生不滅原則	74
熱力學第一律	75
第一律的數學式	75
孤立體系	77
體系膨脹時所做的功(機滅功)	77
熱函的意義	77
熱容(量)	78
蓋·呂薩克和焦耳實驗	79
蓋·呂薩克和焦耳實驗的推論	80
可逆過程和最大功的概念	81
在等溫 and 絕熱過程中理想氣體膨脹時所做的最大功	83
焦耳·湯姆孫效應	86
氣體的液化	89
氣體的熱容(量)和能量平均分配定律	90
氣體熱容商 $\gamma \left(= \frac{C_p}{C_v} \right)$	94
熱容商的測定法	95
氣體熱容的經驗公式及其應用	97
晶體的熱容	99
晶體原子熱容的理論	100
液體的熱容	101
化學反應過程中的熱效應	101
在恆壓和恆容時理想氣體之應有熱效應	102
熱化學公式	103
蓋斯定律	104
基爾霍夫定律	105
燃燒熱	107
生成熱	107

溶解熱	109
水溶液的反應熱	111
循環過程	112
卡諾循環	113
熱力學第二律	115
熵的概念	117
不可逆過程中熵的變化	119
熵的變化和溫度的關係	121
理想氣體裏熵的變化	122
熵和幾率——統計力學對熵的解釋	123
熱死論的批判	124
特性函數——功函，自由能	124
平衡條件	127
勒夏忒列原理	129
一個物質在兩相間的平衡——蒸氣壓	130
克拉珀龍·克勞修斯公式	132
汽化現象和汽化熱	134
稽魯統定律	137
偏克分子量	133
化學勢	142
理想的混合氣體裏一個氣體的化學勢	143
幾個物質在多相間的平衡	144
第四章 溶液	146
溶液的成份	146
理想溶液	147
喇烏耳定律	148
兩液體混合物的蒸氣壓——柯諾瓦羅夫·吉布斯規則	149
實際混合液體和理想混合液體的偏差	151
用分子運動學說解釋實際溶液對喇烏耳定律的偏差	152
分餾理論	154
恆沸點混合物	157

部分混溶液體的蒸氣壓	158
部分混溶液體的溶度	159
不混溶液體的蒸氣壓	161
氣體在液體裏的溶度——亨利定律	162
分佈定律	164
沸點昇高的定律	165
凝固點降低的定律	168
固體在液體裏的溶度	170
滲透壓	171
蒸氣壓和外壓力的關係	172
滲透壓和蒸氣壓的關係	174
范特荷夫的滲透壓定律	175
理想溶液的熱力學	176
理想溶液	176
滲透壓的熱力學	178
分佈定律	179
第五章 化學熱力學	181
相	181
組份數目	181
自由度	182
相律的導出	182
一組份的體系	184
水的體系	185
硫的體系	186
兩組分的體系	188
二組份體系的典型溶解圖:	188
(1)簡單的低(共)熔混合物	188
(2)化合物的生成	190
(3)固溶體的生成	193
(4)部分相溶固溶體	195
(5)部分相溶的液體	197

固體和蒸氣	199
三組份的體系	201
三組份成一對部分相溶的液體	202
三組份成兩對部分相溶的液體	204
三組份成三對部分相溶的液體	204
二固體—液體體系——兩鹽和水	205
三元低(共)熔點	207
恆溫過程中的最大功的意義	208
最大功和溫度的關係——吉布斯·亥姆霍茲公式	210
自由能的變化和壓力的關係	212
在不同濃度的溶液中溶質遷移所引起的自由能變化	213
等溫反應中自由能的變化——質量作用定律的導出	215
K_p , K_c 和 K_x 的關係	219
逸度和活度	221
標準狀態	231
活度的測定法	222
等溫反應和活度	223
質量作用定律在複相反應上的應用	224
化合物的標準自由能	226
化學平衡和溫度關係——范特荷夫公式	228
范特荷夫公式的積分	229
能斯脫近似公式	231
熱力學第三律	233
標準熵的應用	235
第六章 電化學	238
電離與電導	238
電解質的克分子數	233
電離理論	240
導電體的分類	241
電解質導電時的進行情形	242
實用電單位	243

電化學公式寫法	244
法拉第電解定律	244
電的遷移現象	245
測定遷移數的實驗方法	247
遷移數和離子活度	249
遷移數與離子水合作用	250
電導，電導率，當量電導	251
測定電導的實驗法	252
當量電導與濃度的關係	253
柯耳勞許離子獨立移動律	255
柯耳勞許定律的應用	255
德拜·休克耳強性電解質溶液的離子互吸的理論	257
蓋薩格耳公式	259
“弱性電解質”	260
熔鹽的電導	262
離子平衡	263
質量作用定律和離子平衡	263
強性電解質活度和活度係數概念	265
離子強度	265
德拜·休克耳強性電解質離子活度係數理論	267
弱性電解質的電離	269
多元酸的電離常數	272
水的離子乘積	274
pH 和 pOH	275
從溶度的測定去算電解質的活度係數	275
水解作用	277
緩衝溶液	280
電動勢	281
自發電池	281
韋斯頓標準電池	283
電動勢的測定	284
溫度對於電動勢的影響	286

電極(電)勢	288
電極勢和濃度的關係	289
R 和 $2.303 \frac{RT}{F}$ 數值	291
化學電池的電動勢	292
濃差電池	295
無遷移的濃差電池	297
液體接界電勢	297
有液體接界的濃差電池(也叫有遷移的濃差電池)	299
液體接界電勢公式	300
液體接界電勢的除去法	301
電動勢測定法的應用:	301
(1)離子遷移數的測定	301
(2)化合價的測定	302
(3)氫離子活度的測定	303
(4)電位計滴定法	303
(5)電解質活度係數的測定	304
氫電極	305
氫醌電極	305
玻璃電極	307
電解和極化	308
分解電位	308
極化和超(額)電壓	309
滴汞陰極——極譜分析簡單原則	313
電解氧化與還原	316
電鍍	318
金屬的鈍性	320
金屬腐蝕	321
第七章 膠體化學	324
引言	324
定義	325
膠體的類型	326

膠體製備法	326
氣體的吸附作用	327
化學吸附——朗繆爾的氣體吸附理論	329
朗繆爾吸附公式	330
物理吸附	331
多層吸附等溫式	331
溶液吸附作用	332
差別吸附	332
表面張力和吸附作用的關係——吉布斯吸附公式	333
廷德耳現象	334
布朗運動和膠體微粒的擴散	336
膠體微粒的沉澱——帕任的分配定律	340
超離心機	341
動電現象	343
膠體的凝結(即沉澱)作用	346
疏液膠體的膠溶作用	349
乳狀液	350
凝膠(或凍膠)	351
第八章 化學動力學	353
引言	353
實驗方法	354
反應分子數和反應級數	355
一級反應	356
一級反應的例——五氧化二氮的分解	357
二級反應	359
三級反應	361
反應級數的測定	361
複雜反應	363
反應機構	366
溫度和反應速度的關係	368
活化能和反應熱的關係	369

氣體反應的碰撞理論——雙分子反應	370
絕對反應速度理論	373
單分子氣體反應的碰撞理論	375
溶液裏的反應	377
複相反應	379
固體和液體的反應速度理論——擴散理論	380
固體表面上氣體的反應	382
催化作用	385
中和鹽的催化(也稱原鹽效應)	387
自動催化	389
酸鹼催化	389
接觸催化	391
接觸催化在工業上的應用	394
光化學	395
引論	395
光的吸收	395
黑體的輻射	396
普朗克量子理論	398
愛因斯坦的光化當量定律	400
感光作用	403
光化平衡	405
照像術	406
冷光	407
連鎖反應	408
支連鎖反應	410

序

本書的初稿是1952年度作者為北京大學三年級學生所寫的講義，也是北京大學經驗交流講義之一種。1954年2月高等教育部在北京召集綜合性大學物理化學教師，擬定綜合性大學物理化學教學大綱。作者根據新的教學大綱修改講義，並增添材料寫成此書。本書的精神和內容是學習蘇聯的物理化學教學大綱，但內容的深度和廣度是按照中國學生的實際水平而寫的。

根據新的教學計劃，綜合性大學化學系里另設結晶學、膠體化學和物質結構三門功課，因此在物理化學教科書里它們是可以刪去的。但是為完整物質三態的體系起見，作者還是寫了一個簡單的晶態部分。又為非化學系師生（化工、生物、農業，等等）的應用起見，作者也寫了一章膠體化學。物質結構一門包括原子和分子構造，範圍頗大，非一章所能盡，應由講授這門功課的人另寫專書。

在本書的內容里，作者特別注重物理概念，因為作者認為無論是講授或學習物理化學，第一個步驟是把物理概念弄清楚。例如各種熱力學特性函數在不同條件下的應用，又如“功”“最大功”和“最大有用功”的不同意義，一般學生往往在讀過物理化學後仍然不甚清楚。這是學習時不注重物理概念自然的結果，應該加以糾正的。也許有些讀者認為本書所用的數學不夠多也不夠深。但是數學在科學里僅是工具而不是目的。本書是根據作者的長久教學經驗，結合中國學生程度，專為三年級的大學生而寫的物理化學。在這樣的書里，繁重的數學會增加學生學習的困難，因而分散他們的注意力。他們往往集中精力去了解公式的推導，而對於本題的

物理意义反而馬馬虎虎。在物理概念弄清以后，詳細的数学推导可以在專門化和高級課程里展开。

关于翻譯名詞，絕大部分是采自科学院頒布的物理和化学名詞。但是如遇見不妥的翻譯名詞或尚未翻譯的名詞时，作者就自己拟定(見附录:中外名詞对照表)。

在改写此書的工作中，首先是高等教育部审查人提出許多宝贵意見。这些意見的絕大部分都为作者所接受。在北京大学同仁中徐光宪、傅鷹、唐有祺和高小霞諸先生曾对本書提过意見。此外苏联專家諾沃德蘭諾夫教授曾对作者編写此書加以鼓励。对于上面各位同志，作者表示衷心感謝。

黃子卿 1955年5月序于北京大学燕南園

第一章 緒論

物理化學的目的 一種科學，從物理現象和化學現象的聯繫，找出物質變化的基本原理，叫做物理化學。物理化學的目的是：

(1)研究物質的物理性質和它們與物質成分的關係；

(2)研究物質變化和變化的速度；

(3)研究物質的結構；

(4)掌握上面的規律，應用在科學研究或生產技術上，以求改進工作效力。

科學方法 我們先談談一般的科學方法，因為它是完全適用於物理化學的研究。科學方法的第一步是做有計劃的實驗，把實驗結果搜集起來。第二步是整理實驗結果，尋出一條普遍性的規律用來代表觀察得來的客觀事實。這樣我們就得到一個關於自然界某種現象的經驗定律。有些經驗定律是準確的，例如法拉第電解定律；有些只是近似的，僅能適用於實驗條件的有限範圍，例如氣體裏玻意耳定律。

已經得到關於某種現象的許多實驗事實，並且已經歸納這些事實為一個經驗定律之後，第三步的工作就是解釋這些事實，說出這個現象發生的原因。解釋方法是擬出一個模型，並假設模型的性質和變化就是實驗中實際物質的性質和變化。這樣的模型叫做假說。有人以為假說僅是科學家的玄想，並不增加我們的科學知

識，因此可以要，也可以不要。科學歷史的發展指出這樣看法是不對的。有了假說，我們可以擬出新的實驗，並且可以預先猜測（或計算）在新的實驗條件中我們的模型應該有甚麼變化。如果實際物質的變化和我們猜想的（或計算的）相符，使我們對於假說增加了信心，我們可以擬出另一套新的實驗來。這樣子一步一步地繼續下去就會大大地豐富我們的科學知識，增加我們對客觀物質的認識。如果這個假說能够解釋許多實驗事實（包括根據這個假說擬出的實驗的結果），我們就稱它為理論。假說或理論的用處不僅是指出新的實驗方向，它還可以把許多不同的實驗事實聯繫起來使科學知識系統化。例如在氣體分子運動理論裏，我們假設氣體是許多微粒所組成，並且這些微粒作不同速度和不同方向的無秩序運動。這個理論一方面可以解釋氣體容積、壓力和溫度的關係；另一方面又可以解釋氣體的粘滯性、隙流現象等等。前者是氣體的平衡性質，後者是氣體的流動現象，因此從表面看來它們是彼此沒有關係的不同現象。但是分子運動理論指出這兩類不同的現象都是微粒的存在和它們的運動的自然結果，這樣就把這兩類不同的現象有意義地聯繫起來，成為我們的深入的和系統化的科學知識。

理論不是永久不變的。例如我們擬出一個過程機構來解釋某種實驗現象，我們不能說真的過程機構就是如此，因為模型總是簡單化，而物質的客觀内幕往往是比我們的模型複雜得多。因此模型只反映一部分的客觀事實。如果我們發現新的實驗事實為我們的模型所不能解釋，我們就要改動我們的模型（因而改動理論）使它同時符合舊的和新的實驗事實。如果類似的“偏差”發現太多，我們也許要拋棄舊的模型，創立一個新的模型把這些偏差都包括在新的解釋範圍之內（若是新的模型不能建立，舊的雖不好也要暫時保留）。這樣看來，假說和理論的主要作用是推動科學的前進，使我們已得到的相對真理漸漸接近絕對真理。如果不能做到這點