



高等学校試用教科書

物理化学及胶体化学

WULIHUAXUE JI JIAOTIHUAXUE

(修訂本)

上 册

張江樹等編

人民教育出版社

高等学校試用教科書



物理化学及胶体化学

WULIHUAXUE JI JIAOTIHUAXUE

(修訂本)

上 册

張江樹等編

人民教育出版社

本书是按照前高等教育部 1955 年审定的高等工业学校化工专业的物理化学及胶体化学教学大纲编写的,由华东化工学院張江树主編,陈之霖、張潤庠、陈学让、陆兆鏐执笔。各章习题由吳树森汇編。

第二版付印前,由陆兆鏐对第一版内容作了修訂。修訂稿由張江树审閱。

本书分上下两册出版。

本书除供高等工业学校化工类各专业作为試用教科书外,也可供綜合大学化学系以及化学工业各部門的科学研究人員参考。

物 理 化 学 及 胶 体 化 学

(修訂本)

上 册

張 江 树 等 編

北京市书刊出版业营业許可証出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人 民 教 育 印 刷 厂 印 装

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 經 售

統一书号K13010·1106 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 9 $\frac{5}{16}$

字数 233,000 印数 47,001—50,300 定价(6) 0.90

1959年6月第1版 1963年7月第2版 1964年1月北京第7次印刷

修訂版序

1962年6月，教育部組織審訂了高等工業學校化工工藝類專業的“物理化學”教學大綱，並開始組織按修訂的大綱編寫物理化學教科書。在新教材尚未出版前，把本書修訂再版，作為過渡之用。

在修訂中，對原子結構及膠體化學部分，精簡了較多的內容；為了配合目前教學需要，增添了一些小節，重新匯編了各章的習題；其他部分基本上仍保持原來的內容，只對內容錯誤及語句不妥之處加以訂正。但是錯誤不當之處，仍恐難免，希讀者隨時指正。

主修人 陸兆鏐 1962年12月

第一版序

本書系受前高等教育部委託，由華東化工學院物理化學教研組部分教師執筆，為高等工業學校一般化學工藝專業編寫的物理化學教本。根據教學時間的分段，本書分上下兩冊出版。材料選自國內外各種物理化學教本及參考書，部分內容即自原書移來，未有變動；故本書之成，實際是編寫與編輯相間，特在此處申明，以免犯掠美之嫌。

全書除緒論外，共分十九章，由陳之霖（第三、十四—十九章）、張潤庠（緒論、第六—十、十三章）、陳學讓（第一、二章）、陸兆鏐（第四、五、十一、十二章）執筆。各章習題由吳樹森匯編。張江樹負全書校閱之責。

在本書的編寫和試用過程中，得到了教研組和教材供應科各位先生特別是馬振雄、周潤培、竇啟榮三位先生的幫助，統在此處致謝。

編者 1958年9月

上册目录

修訂版序	viii
第一版序	viii
緒論	1
0- 1. 物理化学的内容和任务	1
0- 2. 物理化学的研究方法	2
0- 3. 物理化学发展簡史	3
第一章 原子結構	6
1- 1. 原子中的电子	6
1- 2. 原子的其他組成	7
1- 3. 电子的量子性质	8
1- 4. 光电效应	9
1- 5. 康普頓—吳有訓效应	12
1- 6. 氫原子光譜	13
1- 7. 波尔学說与氫原子模型	15
1- 8. 电子碰撞实验	20
1- 9. 索米菲尔的量子条件	21
1-10. 空間量子化	24
1-11. 电子的自轉量子数	25
1-12. 保里不相容定理与原子中电子的排列	26
1-13. 原子外层电子与門捷列夫的周期表	27
1-14. 量子力学的发展	33
1-15. 量子力学与薛定諤方程式	34
习题	38
第二章 分子結構与化学鍵	40
2- 1. 緒論	40
2- 2. 介电常数	41
2- 3. 极化	42
2- 4. 克分子极化	43
2- 5. 克分子折射度	46
2- 6. 等張比容	49

2- 7. 分子光譜·····	51
2- 8. 轉动光譜·····	53
2- 9. 振轉光譜·····	56
2-10. 綜合散射光譜·····	63
2-11. 化学鍵的本性·····	65
2-12. 离子鍵·····	66
2-13. 共价鍵·····	68
2-14. 共价鍵的理論基础·····	69
2-15. 双鍵与叁鍵·····	76
2-16. 分子間力·····	78
习题·····	80
第三章 气体·····	82
3- 1. 緒論·····	82
3- 2. 气体的基本定律·····	82
3- 3. 通用气体常数·····	84
3- 4. 气体分子运动学說·····	85
3- 5. 气体分子速度的分布定律·····	87
3- 6. 能量分布定律·····	90
3- 7. 气体的粘度·····	91
3- 8. 气体的热容·····	92
3- 9. 实在气体·····	95
3-10. 气体和蒸气的分子量·····	98
3-11. 气体的液化·····	99
3-12. 对比方程式和对应状态·····	102
习题·····	105
第四章 晶体·····	108
4- 1. 緒論·····	108
4- 2. 研究晶体的X射綫法·····	113
4- 3. 晶体內部結構的类型·····	118
4- 4. 晶体結構的一般規律·····	120
4- 5. 离子晶体及离子半徑·····	122
4- 6. 共价鍵晶体·····	126
4- 7. 分子晶体·····	127
4- 8. 金屬·····	128
4- 9. 眞实晶体·····	130
4-10. 晶格能·····	131
4-11. 晶体的热容·····	134

习题	137
第五章 液体	139
5-1. 液体的本性和结构	139
5-2. 液体的内压	141
5-3. 液体的粘度	141
5-4. 液体的表面张力	145
5-5. 液体的蒸气压	148
5-6. 无定形状态(玻璃体状态)	150
习题	152
第六章 热力学第一定律	154
6-1. 緒論	154
6-2. 可逆过程和最大功	156
6-3. 热力学第一定律	158
6-4. 热函	160
6-5. 热容	161
6-6. 焦耳实验	162
6-7. 第一定律对于理想气体的应用	163
6-8. 例:理想气体的计算	165
6-9. 热效应——盖斯定律	166
6-10. 生成热和燃烧热	168
6-11. 热效应与温度的关系——基尔戈夫定律	169
6-12. 测量热效应的方法	172
习题	173
第七章 热力学第二定律	177
7-1. 緒論	177
7-2. 卡诺循环	178
7-3. 熵	181
7-4. 熵的计算	183
7-5. 孤立系统的熵变	184
7-6. 熵和平衡	186
7-7. 功函和自由能	188
7-8. 化学反应的热力学	189
7-9. 吉布斯—盖姆荷茨方程式	190
7-10. 温度和压力对熵的变化	191
7-11. 热力学关系的计算	192
7-12. 焦耳—汤姆孙效应(节流效应)	194

7-13. 热力学计算例题	196
7-14. 热力学第二定律的统计性(熵和或然率)	198
7-15. 偏微克分子数量: 偏微克分子体积	200
7-16. 偏微克分子数量的测定	202
7-17. 化学位	204
7-18. 单组分相变时的平衡(克萊普朗方程式)	206
7-19. 克劳齐烏斯—克萊普朗方程式	206
7-20. 温度对蒸发热的关系	208
习题	209
第八章 溶液	215
8-1. 緒論	215
8-2. 溶剂飽和蒸气压的下降——拉烏尔定律	217
8-3. 稀溶液的沸点升高	218
8-4. 稀溶液的冰点降低	220
8-5. 渗透压	221
8-6. 渗透压的热力学计算	223
8-7. 溶质分子量的测定	224
8-8. 理想溶液	225
8-9. 实际溶液对理想溶液的偏差	226
8-10. 逸度	227
8-11. 活度	229
8-12. 二元溶液的液相和气相組成	231
8-13. 二元溶液的蒸餾	234
8-14. 精餾	238
8-15. 部分互溶液系的蒸气压和蒸餾图	239
8-16. 不互溶液系的飽和蒸气压, 蒸气蒸餾	242
8-17. 固体在液体中的溶解度	243
8-18. 部分互溶液体的溶解度	244
8-19. 气体在液体中的溶解度——亨利定律	246
8-20. 溶解热	249
习题	250
第九章 化学平衡	256
9-1. 质量作用定律、平衡常数	256
9-2. K_c 、 K_N 、 K_f 和 K_a	257
9-3. 化学反应的等温式(范特荷甫方程式)	262
9-4. 标准自由能变化	264
9-5. 平衡常数与温度的关系	265

9-6. 多相化学平衡.....	269
9-7. 化合物的生成自由能(或标准自由能).....	270
9-8. 反应的自由能变化和平衡常数的间接计算法.....	270
9-9. 从热数据求平衡常数.....	272
9-10. 热力学第三定律.....	272
9-11. 用标准熵和反应物的生成热计算化学平衡常数—— 捷姆金和许华兹曼法.....	277
9-12. 化学亲和和自由能变化.....	279
习题.....	280
附录.....	286
表 I.....	286
表 II.....	287
表 III.....	288
表 IV.....	290

緒 論

0-1. 物理化学的内容和任务

物理化学是根据各种化学现象及事实,通过物理学原理和实验,找出化学变化的基本规律的科学。它是一门丰富而独立的科学。

物理化学内容包括以下几个主要部分:物质结构、化学热力学、溶液、电化学、化学动力学及催化作用和胶体系统等。其中每一部分又包括许多项目。

物质结构部分包括原子结构和分子结构的学说及物质聚集状态的理論。原子结构学说应属于物理学的范畴,为着彻底了解原子如何构成分子、化学键的本性以及分子结构諸問題,在物理化学中討論原子结构学说还是必要的。聚集状态理論的主要内容物质在气态、固态及液态中的结构和重要性质。

化学热力学的研究对象为能量从一种形态轉变为其他形态的规律性。化学热力学是建筑在热力学两个基本定律上的。根据第一定律所研究的各种化学变化中热量平衡及一般能量互变的基本法则,可以計算放出或吸收的热量,及确定外界条件的变化对上述关系的影响。根据第二定律可以决定自动过程进行的方向及限度,即平衡的条件。同时研究外界条件对平衡移动的影响。

溶液部分研究溶液的本性和结构,論述溶液的性质与其成分的关系以及濃度、溫度及其他因素对溶液性质的影响。

电化学研究的主要对象为能够产生电能的化学反应和需要用去电能的化学反应。其牵涉面极广,本书所討論者为电解质溶液的性质,如导电度、电解过程、电极电位、电池的功及金属电化腐蚀作用等項目。

化学动力学研究化学反应的速度，以及各种因素对反应速度的影响。催化作用也包括在这部分内。物理化学中的两个主要问题，就应用热力学研究化学平衡，应用动力学研究化学反应速度，二者缺一不可，单凭热力学是不够的。

近年来，胶体化学的发展很快，应用亦很广，常把它作为一门独立的课程，但在本书中仍把它与物理化学合为一编；至于胶体化学的发展简史和绪论，则在第十四章中谈到。

物理化学的知识对于化学工程师来说，具有极重大的意义。工程师们在掌握了物理化学的各种定律和实验知识，了解了化学变化的机理后，就能充分运用自然资源，选择最适宜的工艺过程及过程进行时最有利的条件来控制生产。例如，根据液体饱和蒸气压随着温度而变化及液态溶液的组成与其饱和蒸气组成不同的事实，就产生了蒸馏与精馏的过程。掌握了溶解度与温度的关系，使我们能确定结晶过程的最有利条件。又如金属的电解分离或精制是依靠电化学定律而实现的。所以只有深入研究物理化学，运用物理化学的原理和方法，才能促使化学工程师在实际生产中创造或改进化学企业中的工艺过程。物理化学不仅具有重要的理论意义，而且 also 具有很重要的实用价值。

0-2. 物理化学的研究方法

物理化学既然是一门独立的科学，一般的科学方法当然也完全适用于物理化学的研究。科学方法第一步是观察客观现象，忠实地记录下来。待累积了许多实验事实，再从中找出普遍性的规律，形成一种简明的经验定律。这种定律并不能解释自然界的现象，只是客观事物的描述。要解释这些事实，说出它们发生的原因，必须拟出一套假说。从这些假说可以作出逻辑性的预测。如果此预测经多次实践检验均与事实符合，则就成了理论。假说或理论不仅能预测未知的事实，还可以把不同的实验联系起来，使科学知识系统化。这样，我们就从感性认识开

, 提高到理性認識。

理論不是永远不变的; 如果随着时代的进展, 旧的理論不能解釋新事实时, 就应该加以修正或創立新的理論, 这样, 科学才得日新月异, 相对真理漸漸接近絕對真理。

在討論各部分物理化学时, 我們还須引用各种特殊的理論研究方, 如統計力学、量子学說和热力学等。

統計力学就是应用或然率的定律来研究含大量质点的系統的一种方法。有些直接量度的性质如压力、溫度等, 是許多分子集体作用的表。分子和容器碰撞发生动量的变化率, 压力就是在单位面积上这些量变化率的总和, 是統計的結果。同样, 溫度也是許多具有不同速度分子进行毫无秩序运动的統計結果。所以系統对外表现的宏观現象是內在微观的統計結果, 研究这些現象必須引用統計力学的方法。

量子学說是以能量仅能以量子的整倍数进行互换为基础而发展起来的。它在研究低溫时的热容量、原子学說、光譜理論和分子結構方, 均能得到滿意的解釋。最近量子学說已发展成为非常复杂的量子学和量子統計学了。

普通热力学的研究对象是宏观的系統, 并不涉及质点的結構, 是以类經驗概括出来的两个定律为基础的。利用这些定律可以找出物系化时的特性函数变值, 并由此寻出許多普遍性的結論。热力学方法要应用于热化学、化学平衡、溶液理論、电化学等方面。在本課程中別着重热力学方法, 在个别章节中介紹些統計力学和量子力学的基概念。后两种方法的繁复数学推导和計算, 应属于物理化学專門化学程, 不屬於本學程的范围。

0-3. 物理化学发展簡史

世界上第一个物理化学家是俄国的 M. B. 罗蒙諾索夫 (1711—1755)。他根据自己所做的許多物理化学(在当时还没有物理化学这个

名詞)研究的結果, 讲授物理化学課程, 并为学生安排实验。罗蒙諾索夫在物理化学方面的研究是多方面的, 其中最重要的是罗蒙諾索夫的物质不灭原理。他提出化学原子的概念, 从这种观点就得到热的运动本性, 否认了当时热质論的唯心观念。根据他的概念, 当质点的轉动完全停止时, 就达到了最冷的程度, 即低温的极限, 現在称为绝对零度。他还确定热自动地从較冷的物体傳到較热的物体是不可能的。罗蒙諾索夫描述空气中原子的紊乱状态, 与我們近代物理学中所說的情况非常接近, 并从实验发现波义尔定律对高压空气是不适用的。他还研究制备溶液时的放热和吸热現象, 温度对溶解度的关系, 溶液濃度增加会引起冰点的繼續下降等。

門捷列夫(1834—1907)所創立的著名的周期律, 对于物理化学及对一般化学的发展, 均有极大的意义。周期律使我們能把元素的許多經驗性质系統化, 并能預測未知元素及其化合物的性质, 因而能指出找寻新元素的途徑。近代原子結構理論也是在元素周期律的基础上发展起来的, 同时这些发展又說明了周期性的物理原因。

盖斯(1802—1850)是热化学的奠基者之一。盖斯定律是热力学第一定律的基础。

近世紀来研究多元系統(合金、盐类及有机化合物等物系)的物理化学分析法是庫尔納柯夫(1860—1940)創立的, 他所設計的高温計扩大了热分析的应用范围。这种方法是与結構的显微法結合起来的, 能反映出合金内部构造的特点, 并用概括各种实验数据的图示法, 使我們能够确定各种系統的基本性质。

下面諸学者对物理化学各部分的发展也起了很大的作用。在溶液方面, 柯諾华洛夫(1856—1929)有很大的貢獻。他确定(1)在組成蒸气压曲綫的最大点或最小点上, 液相的組成和气相的組成是相同的, (2)若增加溶液中某一成分能使蒸气总压增加, 則該成分在气相中的相对含量将要大于液相中的相对含量。吉布斯(1839—1903)奠定了多相系

統的热力学理論的基础,他导出多相平衡系統的独立成分数、相数和自由度三者的簡單关系,从而丰富了在冶金、地质和化工方面的应用。范特 荷 甫(1852—1911)創立稀溶液理論,在化学平衡和动力学方面也有不少貢獻。热力学第三定律是建筑在 能 斯 特(1864—1941)的热定理上的,他还建立电化学理論基础。阿累尼烏斯(1859—1927)創立电离学說。格萊姆(1805—1869)創立了胶体物质独特的研究方法,韦曼(1879—1935)更提出胶体状态較为明确的概念。

我国化学家在物理化学方面也有相当貢獻,讀者可參閱“化学世界”第九卷第九期及第十期(1954),顾翼东著“中国化学家对于物理化学的貢獻”。

第一章 原子結構

远在公元前五世紀，希腊哲学家德謨克里特就提出物质是由最小的微粒所組成的見解(他純粹是想像出来的)，但没有实验证明，因此也就缺乏科学根据。直到十八世紀末叶与十九世紀初期，科学家根据实验事实，开始接触到物质結構的实质。例如，俄国科学家罗蒙諾索夫首先提出，每种物质都具有最小的单位，其性质与該物质(元素)相同，称为原子。英国科学家道尔頓根据化合当量概念，建立了原子学說。虽然原子学說的成立，解釋了当时許多化学中的定律，但是，由于当时的实验条件困难，还不能对原子的实质得到进一步的闡明。而且这个学說中的某些假定，如原子是不可分的最小单位，在其后科学的发展中，被证实是不准确的。

1-1. 原子中的电子

原子不是不可分离的最小单位。1889年，法拉第的实验就证明原子是具有电的性质的，并且对任意的电解质，只要通过一定的电量 [$\mathcal{F} = 96494$ 庫倫]，就可解离該物质 1 克当量。斯托耐与海尔摩斯根据这个概念，把 $\frac{\mathcal{F}}{N}$ 称为电子， N 是阿伏加德罗常数。

不同价数的正离子，均可与 $\frac{n\mathcal{F}}{N}$ 个电子相結合，其中 n 是一个整倍数。其后，自放射性元素及真空放电等实验，直接证实了电子的存在，明确了它是原子的組成。1897年，威尔逊用雾室的油滴实验，求出电子的电荷为

$$e = 4.802 \times 10^{-10} \quad \text{e. s. u.}^{\text{①}}$$

$$\text{或} \quad e = 1.602 \times 10^{-20} \quad \text{e. m. u.}^{\text{①}} \quad (1.1)$$

① e. s. u. 称为静电单位，e. m. u. 称为电磁单位。

这个电子电荷是實驗中求出的最小单位值，其他电荷数值均为这个电荷值的整倍数。这个值与斯托耐电解實驗中求出的值非常相符，把它与电解质中离子带电性质比較一下，我們就可知道，电荷值是成比例跳跃增加的，而不是連續增加的。

电子的质量是湯姆逊在 1903 年利用电子在垂直电場运动时产生的位移求出的，电子的电荷对电子质量的比值为

$$\frac{e}{m_0} = 5.274 \times 10^{17} \text{ e. s. u. / g} \quad (1.2)$$

把(1.1)式中的电荷 e 代入，則得

$$m_0 = 9.107 \times 10^{-28} \text{ g}$$

所得的結果与其他實驗方法求出的 $\frac{e}{m_0}$ 值亦很相符^①。

1-2. 原子的其他組成

电子的发现，使我們归納到原子的另一部分組成是带正电的离子。但是，由于当时科学家們惑于道尔頓学說中許多假設的正确性，还不敢公认原子是可分割的。直到 1898 年，居礼夫妇发现放射性元素后，科学家們方一致認識了原子結構的复杂性，其后，再由一系列的其他實驗，如在研究稀薄气体中放电的結果，发现了原子中存在一种带正电的最

① 必須指出， $\frac{e}{m_0}$ 值中的 m_0 是指靜止电荷的质量。但在湯姆逊實驗中，电荷的速度为 3×10^9 厘米/秒左右。同时，我們还发现电荷速度增大，則 $\frac{e}{m_0}$ 值减小。这种变化并不是由于电荷的改变，而是由于电荷的质量随电荷速度的增大而变大。根据爱因斯坦相对論公式：

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

式中的 m 表示运动质量， v 为电子速度， c 为光速，而 m_0 則称为“靜止质量”。在电子速度小于 10^9 厘米/秒时， m_0 与 m 的相差不超过 1%，因此，在湯姆逊實驗中，需要考虑靜止质量的校正。例如，在放射元素中，电子的速度几达光速的 99.8%，因此，它的运动质量就为靜止质量的 16 倍。

小单位,称为质子。它的质量几与氢原子相等。又从湯姆逊測定 $\frac{e}{m_0}$ 的實驗中,已知电子质量是如此的小,遂导出原子中大部分的质量是与带正电荷的质子相結合的結論。

1911年,卢瑟福根据由鐳放射出的 α 粒子在入射金箔片时发生的

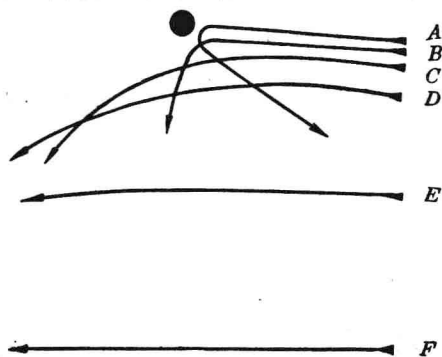


图 1-1. α -粒子的散射。

偏移,首先提出了原子核的概念:原子中的正电荷是集中在一个极小的空間,它的直徑約为 10^{-12} 厘米,称为原子核。核外电子按照一定的次序,圍繞原子核分层排列。此外,他并且根据 α 粒子反射后的偏移角度,在量的方面测出各种原子中的原子核带有的电荷 Z' ,所测的

結果与門捷列夫周期表中的原子序 Z 十分相近。

	Cu	Ag	Pt
Z	29.3	46.3	77.4
Z'	29	47	78

此外,这些数值亦与摩賽萊用X光波长求出的各原子的原子序相符。

此后,在其他的實驗中,非但证明了原子核中有质子存在,并且还发现了中子以及其他粒子的存在。

1-3. 电子的量子性质

我們已經談到,电子是具有微粒性的,带电粒子电荷的增减是跳跃式的,而不是連續式的。这种以最小单位跳跃式的增减称为量子化,而它的最小单位 ϵ 又可以叫做“量子”。