

高等学校教学参考书

物理化学教学文集

理科化学教材编审委员会物理化学编审组

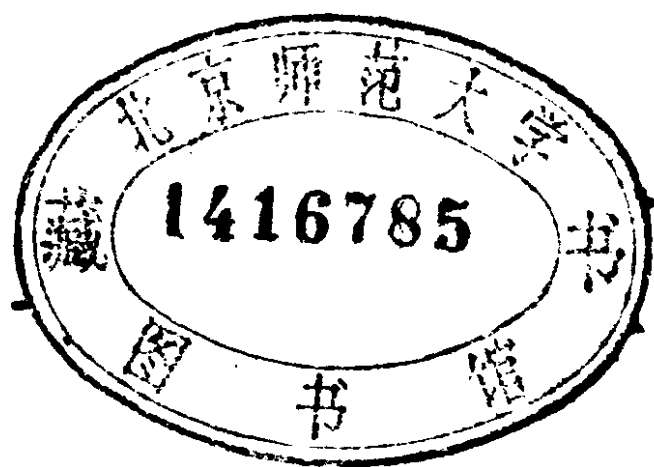
高等教育出版社

高等学校教学参考书

物理化学教学文集

理科化学教材编审委员会物理化学编审小组编

74.1209/26



高等教育出版社

内 容 提 要

教育部理科化学教材编审委员会物理化学编审小组汇编的物理化学教学文集内容包括：专题综述、物理化学教学经验交流、物理化学基本原理在生产实践中的应用、实验的改进、国外教学动态和教科书介绍、有关领域中一些新进展和某些基本概念的讨论、研究生入学考试情况分析、自学材料推荐及一些科学家治学态度和方法等。

文集有唐敖庆教授，吴征铠教授，傅献彩教授，韩德刚教授等撰文，共30篇。可供从事物理化学教学的理、工、师范学院等高等学校教师参考，高年级学生及研究生亦可结合学习物理化学参考。

高等学校教学参考书

物理化学教学文集

理科化学教材编审委员会物理化学编审小组编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张10.625 字数266,000

1986年11月第1版 1986年11月第1次印刷

印数 00,001—3,670

书号 13010·01129 定价 2.20元

前 言

物理化学是化学系各专业的一门基础课，它的主要任务是要学生系统地掌握物理化学的基本原理和方法，并初步具有分析和解决一些实际问题的能力。教和学包括两个方面，在教学过程中，我们既要充分发挥教师的主导作用，又要调动学生的主观能动性，在传授知识的同时着重能力的培养和智力的开发。

形势在不断地变化，世界上科学技术突飞猛进，新工艺急骤涌现，科学技术的这种发展给传统的教学思想和教学方法以猛烈冲击。因此，我们要不断地探索和改进教学使之能跟上时代的步伐。为了使学生将来在工作岗位上能独立工作和创造性地运用知识奠定良好的基础。

早在 1980 年上海举行的物理化学学术讨论会上，到会同志就曾议论，希望能创建一个园地以便互相交流教学经验和心得体会。之后，几经酝酿，在得到高教出版社的大力支持后，决定先不定期的出版《物理化学教学文集》(以下简称文集)，于是着手组织稿件，并分别于 1983 年成都和桂林两次会议上讨论定稿。文集主要是面向部属和非部属的理工科和专科院校中进行物化教学的广大教师和学生。内容包括：专题综述、物理化学教学经验交流、物理化学基本原理在生产实践中的应用、实验的改进、国外教学动态和教科书介绍、有关领域中的一些新进展和某些基本概念的讨论、研究生入学考试情况分析、自学材料的推荐及一些科学家的治学态度和方法、大学生园地等内容。希望通过广大教师和学生共同努力，使文集能较及时地反映出国内物理化学课和实验课改革的动态，做到有助于教师讲课有益于同学自学。

我国著名的老一代物理化学家吴征铠教授和唐敖庆教师对文

集的出版非常关怀支持,他们在百忙中为文集分别撰写了题为《物理化学教学中的点滴体会》和《现代化学的发展趋势》的文章。一方面为我们指明了今后努力的方向,同时也是对我们的鼓励。此外在本文集中还刊登了《对卅年来物化教学的回顾和对今后物化教学的想法》一篇。关于物化教学内容的改革更新素材的文章 12 篇,关于物化实验的改进 8 篇,物化原理在生产实践中的应用 5 篇,物理化学中常用的 SI 单位介绍一篇,1983 年 CGP 考试物化复试卷面分析一篇,还收集了若干年来有关物理化学教学内容讨论的文章题目索引。这个书目有利于学生课外阅读,活跃学习空气。我们还收到不少文章,限于篇幅有限这次只能割爱了。

编辑文集是一次尝试,由于我们经验不足,希望得到各方面的批评和帮助,以便今后把工作做得更好一些。我们希望在有关方面的支持下,使文集继续出下去。

参加这次审稿工作的还有:韩德刚、印永嘉、赵善成、屈松生、陆志刚、高执棣、龚舫孙、李树家等同志。文集的编写是在理科物理化学编审委员会的直接领导下进行的。并由傅献彩、韩德刚、邓景发三位同志组成文集编辑小组,负责有关文集的汇辑审稿工作。

理科化学教材编审委员会联络员高教出版社蒋栋成同志起了积极联系的作用,在此一并表示感谢。

编 者

1984 年 3 月

目 录

前言

综论

现代化学的发展趋势(唐敖庆)..... 1

物理化学教学中的点滴体会(吴征铠).....13

教学研究

三十年来我国物理化学课程的变迁及对今后改革的几点看法(傅献彩).....20

在物理化学课堂教学中如何加强基元反应的观点(高盘良).....35

热力学的几个问题(吴征铠).....52

独立子体系热力学定律的统计实质(高执棣).....60

胶体的稳定性(陈宗淇).....81

光化学(陆志刚).....95

化学反应活化能的主要参考文献(韩德刚)..... 116

熵函数引出的一种讲法(邓景发)..... 119

相图中有关紧邻相区及其边界关系的若干基本

概念(赵慕愚)..... 132

相律中有关独立组分的若干问题(赵善成)..... 141

几个吸附理论的热力学处理(郑桂荣)..... 152

电池电动势法测定 Tl-Bi 液态金属溶液的热力

学性质(朱京、钱志浩)..... 161

反相色谱法测定表面活性剂的 HLB 值(张惠良、徐桂英) 170

实验改进

实验教学和化学人材培养的关系——物化实验	
教学体会之一(项一非、蔡显鄂、李树家)·····	178
硫氰化铁的快速反应(北京大学化学系物理化学	
实验室)·····	182
跳浓弛豫法研究快速反应动力学-介绍一个新的物理	
化学实验(俞鼎琮、李君丽、沈培康、林吟沁)·····	189
CASIO FX—702 P可编程序计算器在物理化学实	
验数据处理中的应用(岳瑛、顾良证)·····	199
RD—1 B型热导式自动量热计的标定和化学反应	
热的测定(曾宪诚、秦自明、詹曙光、邓郁)·····	206
«凝固点降低法测摩尔质量»实验方法的改进	
(陈武锋、陈铭之、龚桦、郑国康)·····	216
BRT—2 型热敏电阻温差 测量仪在物理化学实	
验中的应用(孙尔康、徐维清、张博达、周翠薇)·····	225
应用 EG 3003 微 型 计 算 机 处 理 基 础 物 理 化 学 实	
数据(陈元浩、洪惠婵)·····	231
物理化学原理在实际中的应用	
苯甲酸钾及没食子酸的热分析(陆志刚、袁全、	
陈特强)·····	244
相图分析在盐卤中提取钾肥的应用(余乃梅)·····	
252	
物理化学原理在解决熔盐电解制取金属	
铈问题中的应用(王秋莹、翟应离)·····	257
应用三元水盐体系相图回收硫酸钠和氢氧化钠	
(王秋莹、史启祯、翟应离)·····	261
变换一甲烷化反应的热力学模拟计算(范崇正、苏	
洪轩)·····	266
参考资料	
法定计量单位和物理化学量(朱京、屈松生)·····	281

1983 年 CGP 物理化学复试试卷分析(邓景发)·····	300
物理化学教学参考资料(姚天扬、孙尔康)·····	314

现代化学的发展趋势

唐 敖 庆

(吉林大学理论化学研究所)

现代化学或近代化学，就是指半个多世纪以来化学的发展。化学的这个发展阶段，看起来有些明显的趋势和特点，归纳为以下五条：从宏观到微观，从体相到表相，从静态到动态，从定性到定量，从纯学科到边缘学科。

(一) 从宏观到微观

我们知道，化学本来就是研究原子和分子这一个层次的科学，本来就是属于研究微观现象的学科。这里，我说从宏观到微观指的是化学研究更加深入到微观世界的更小层次中。十九世纪初，就提出了原子学说，但对原子本身是由什么组成的问题毫无认识。后来，在十九世纪末发现了电子，二十世纪初知道了原子结构：它有一个带正电的原子核，若干带负电的电子围绕原子核运动。直到1924—1926年，量子力学诞生以后，才找到了微观粒子的运动规律。化学真正深入到微观，还是从发展了量子力学规律开始的。当然，在量子力学出现以前，已经有了道尔顿的原子学说，分子运动学说，开库勒的一个碳有四个化学键说法等等，也是微观的理论，但多数是科学的设想和假说。很久以后，这些假说得到了实验的证明，假设才变成了学说。所以我们可以说，真正深入到微观是从二十世纪二十年代开始的，这时才了解了为什么碳原子能形成四个键，四个键又是如何使原子结合起来的等等。

近五十年来，化学发展的一个鲜明特点是合成化学、结构化学和量子化学的紧密配合。通过实验合成一个化合物之后，要研究它

的分子结构,从X光衍射测定它的空间结构,从光谱和核磁共振等了解分子里电子运动的某些规律性,接着要进行量子化学的研究,解释分子为什么具有这种结构和性质,说明原子的排布如何以及电子运动又遵守什么规律。合成化学、结构化学和量子化学相互紧密结合的趋势越来越明显。而在五十年代初,一个合成化学家合成出一个化合物之后,只要进行元素分析确定出分子式就算完成了这项工作。如今只做这些事是不行的,还要测定空间结构,进行光谱和核磁共振等测定,甚至还要做量子化学的研究才算完整的工作。今天阅读化学文献就可以看出这一点。正是合成化学、结构化学和量子化学的紧密结合推动着现代化学的迅速发展。下面举四个例子来说明。

例 1 夹心化合物

(1) 单夹心化合物

五十年代合成出第一个夹心化合物,即二茂铁,当中有一个铁原子,二面各有一个五元环,可以说是“二片面包中间夹一块肉”。如何进行解释呢?从量子化学研究得知,五元环有5个 p_z 轨道,形成大 π 键,Fe原子有 d 轨道,可以同上下两个五元环的 π 轨道结合起来,并且结合得很紧密、很稳定。有趣的是,在化学的发展史上,常常有这样的情况:只要有一个化合物合成出来,很多类似的化合物就会接踵而出。二茂铁出来以后,许多过渡金属夹心化合物如二苯铬等接着就合成出来了。在此以前,已有人提出18电子规则,也有少数的夹心化合物为16电子规则。

(2) 多层夹心化合物

很多过渡金属能形成单夹心化合物,于是有人设想,是否有多层夹心化合物存在,如三片、四片“面包”类型的夹心化合物。从化学键角度,人们推想应存在多层夹心化合物。在七十年代,多层夹心化合物确实被合成出来了。四片“面包”三个金属的夹心化合物已经比较多了。最近看到,已开始有了五层“面包”的化合物。那

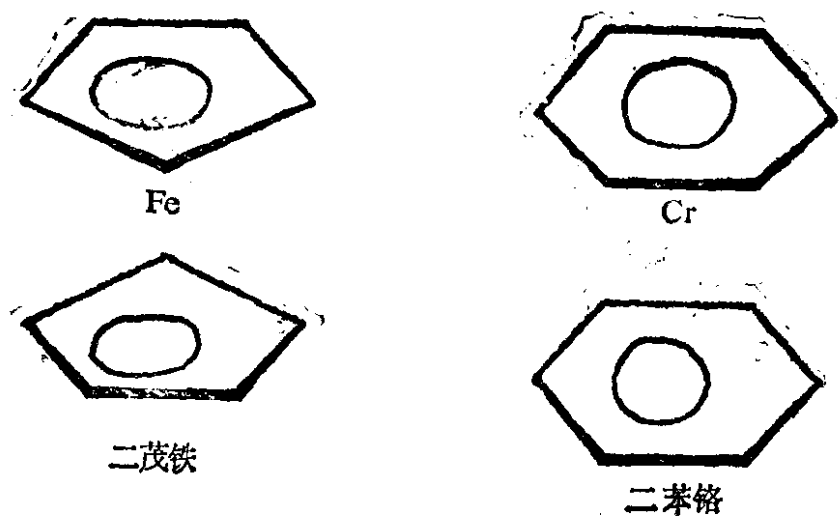


图 1-1

么，多层夹心化合物满足什么规律呢？如三片面包两个金属原子的夹心化合物满足 30 电子或 34 电子规则。最近西德化学家做出了包含 29、30、32、33 和 34 个电子的三层夹心化合物，打破了上述规则。我看这个问题很可能和硼烷的问题联系起来。关于多层夹心化合物的结构规则还未完全解决，需要进一步研究和探讨。

(3) 稀土夹心化合物

单层和多层夹心化合物，都是指过渡金属，那么稀土元素又如何呢？曾经有人从理论上推出来，认为稀土元素也应有夹心化合物，并且预言，“面包”不是五元环和六元环，而应该是八元环，因为稀土元素有 f 轨道，不同于过渡金属。不久以后，美国化学家合成出了铈原子和两个八元环的夹心化合物。铈原子有 5 f 轨道，后来有 4 f 电子的稀土元素的夹心化合物也合成出来了。我们看到，自五十年代以来，从单层夹心到多层夹心化合物，由过渡金属到稀土金属夹心化合物的出现，合成化学、结构化学和量子化学紧密结合，促进了这类化合物的研究，目前仍在发展之中。

例 2 硼氢化合物

(1) 简单硼烷

五十年代，找上天的高能燃料。硼氢化合物很稳定，燃烧放出

大量的热,因此被用来作为高能燃料。最简单的硼烷是 B_2H_6 。看起来 B_2H_6 很简单,但解释其结构很困难。 C_2H_6 就是乙烷。 B_2H_6 的结构不像 C_2H_6 那样,因为B原子比C原子少一个电子,电子数目不够,当时很多人讨论硼烷的结构问题。Limpcomb 提出了三中心键,即三个原子共用二个电子形成一个键,解决了这个问题。在 B_2H_6 中,有二个B—H—B三中心键。Limpcomb 测定了许多硼烷结构,并提出了三中心键,因而于六十年代获得了诺贝尔奖金。

(2) 多面体硼烷

由简单硼烷开始,后来又合成了大量的多面体硼烷,分成三种类型:封闭型,巢型和网型。封闭型硼烷的通式是 $B_nH_n^-$,是完整的多面体。例如, $B_7H_7^-$ 是双五角锥构型,30个电子。已经合成出了从6个到12个硼原子的多面体硼烷。巢型硼烷像一个鸟窝,比封闭型的硼烷少一个顶点上的硼原子。通式是 B_nH_{n+4} 。例如 B_6H_{10} ,是单五角锥构型。网型硼烷比完整多面体少二个顶点硼原子,成网状构型,其通式为 B_nH_{n+6} 。

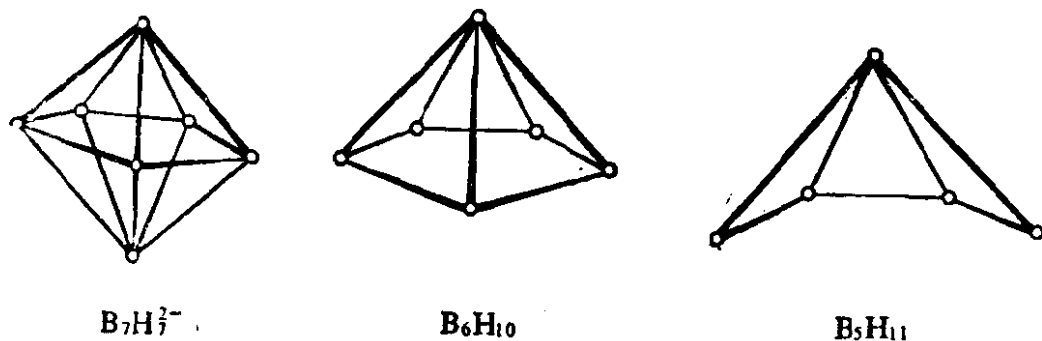


图 1-2

有了多面体硼烷以后,马上用X光衍射测定了它们的结构。Wade 总结出了Wade 规则,概括了硼烷的电子数目的规律。Wade 规则实际是 $N+1$ 规则。 N 代表顶点数。把一个硼原子和一个氢原子结合在一块,即基团BH看作为一个单元,堆积起来成多面体,分为封闭型、巢型和网型。总价电子数目是 $2(N+1)$ 个,或者说 $N+1$ 代表成键分子轨道数,这就是Wade 规则。然而科学还

是不断向前发展的，七十年代中期以后，又得到一些新的硼烷，叫联结型多面体硼烷。

(3) 联结型多面体硼烷

两个多面体硼烷通过 B-B 联结共用一个顶点，或一个边，或一个面联结在一起，就成为联结型硼烷。这两个多面体可以都是封闭型的，或者一个封闭型一个巢型等等。不久以前，我们得到了硼烷的一般结构拓扑规则，可以概括Wade规则，并可解释联结型硼烷。

硼烷的历史亦说明，合成化学、结构化学与量子化学三者是紧密结合在一起的。看起来，硼烷还是要发展的，可能会有三个或多个多面体结合在一起。还有碳硼烷，BH 可以由一个C原子取代，适用的结构规则与硼烷一样。我们提出的结构规则还要经受进一步的考验，科学就是要不断的发展。

例 3 分子氮络合物

这类化合物的出现，也是六十年代以来无机化学的巨大进展。空气中有 N_2 分子，能否被络合进络合物？ N_2 有三重键，络合以后可以被削弱，容易打开，为合成氨和其他含氮化合物提供方便。因此这个问题很受到人们的重视。在合成以前，有人预言，包括 N_2 配位的络合物可能存在，然而很长时间未合成出来。直到 1965 年，加拿大科学家无意得到了络合物 $(NH_3)_5RuN_2$ ，是正八面体构型，有一个分子 N_2 配位。从红外光谱研究知道，N 和 N 之间的结合在络合物中大大削弱了。从此以后，很多人合成出了各种各样的分子氮络合物。不仅有单核的，还有多核的，现已有近 300 个分子氮络合物。我们知道合成氨很重要，是否可以利用分子氮络合物合成氨？这一点是可以做到的，然而目前分子氮络合物还原只可以用一次，不能循环使用。现在这个问题还未解决。对带有三重键的分子的研究很受重视，如 N_2 ，CO 等。研究如何打开三重键与固氮、固碳有直接的联系，同植物固氮、固碳或光合作用

密切相关。

例 4 金属有机化学

金属有机化学是近十年来最活跃的研究课题之一，它使无机化学和有机化学的界限分不清了。金属有机化合物既是无机化合物，又是有机化合物，实际上是无机化学与有机化学之间的一座桥梁。诺贝尔奖金获得者——Hoffmann 在得奖讲演及在我国讲学时就是以此为题目的。

金属羰基化合物很多，在催化中起很大的作用。例如，有下面的三角形原子簇化合物：

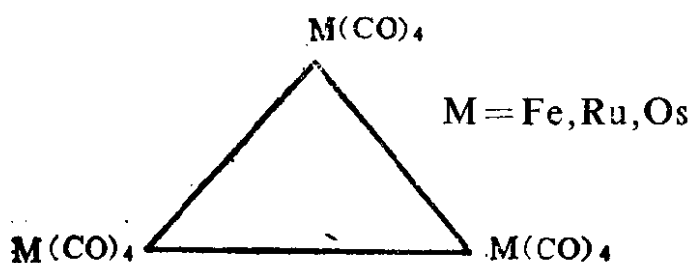


图 1-3

这类金属原子簇化合物满足 $9N - L$ 规则， N 指金属原子的数目， L 指边的数目。这个规则指出成键轨道和非键轨道的总数是 $9N - L$ 个。前面所举的例子， $Fe_3(CO)_{12}$ ，共有 $3 \times 9 - 3 = 24$ 个成键和非键轨道，恰好有 48 个价电子。为什么满足 $9N - L$ 规则呢？因为过渡金属原子有 9 个容纳价电子的轨道，对价轨道数目的贡献是 $9N$ ，金属原子与金属原子相互结合形成一个边 $M-M$ 时，造成一个反键轨道，从而要减掉 L 个边的数目。例如，四面体构型 $N = 4$ ， $L = 6$ ， $9N - L = 30$ 。配位体轨道的引进不影响这个数目，因为引进一个轨道，生成一个成键轨道和一个反键轨道。

关于金属有机化合物，已经写了包括九本书的专著，总结十多年来金属有机化合物方面的研究成果，包括合成、结构、性质、化学反应等等。我这里介绍了 $9N - L$ 规则，1979 年有人用 EHMO 计算了很多金属有机化合物，其结果基本上符合 $9N - L$ 规则，得到了量子化学的验证。我们总结了 100 多个羰基化合物，90% 满足

这个规则，也有10%不满足。

上面举了四个例子，说明了一个鲜明的特点，就是合成化学，结构化学和量子化学三者的紧密结合推动了化学的发展，微观研究更加深入。下面介绍现代化学发展的第二个特点。

（二）从体相到表相

物体的内部叫体相，物体的表面叫表相。这里的表面指几个原子或分子层，如5层或10层。从前研究物体时，进行定性和定量分析，了解物质的组成，认为内部和表面的组成差不多。六十年代以后，出现了一些新的测定表面的工具和手段，如低能电子衍射，光电子能谱，中子衍射等。应用这些工具，可以直接测定表面的结构和组成，其结果使我们大吃一惊，原来表面的组成与内部相差很大。例如铜镍合金，在体相铜与镍原子数的比为9:1，而在表相，结果恰好倒过来，铜与镍原子数的比例是1:9。体相与表相组成有这么大的变化，迫使我们七十年代以前得到的表面化学与物理的结论要做重新审查。由于可以测定表面结构和吸附态分子结构，使表面化学与催化大大发展起来。可以说，催化成为一门科学是从七十年代开始的。因为多相催化比均相催化在工业上用得多，而多相催化是在固体表面进行的，只有知道表面的微观结构，才能真正了解催化的过程。表面化学又叫二维化学，因为只研究物体的表面。表面化学和表面物理对于工程来说很重要，在腐蚀、胶体和催化方面表面的研究是必不可少的。

（三）从静态到动态

六十年代以前，是如何研究动态问题的呢？是从静态的观点来研究动态问题。我们知道，有名的例子是热力学第二定律，它论证孤立体系的自发变化是沿着熵增加的方向进行的，即 $\Delta S > 0$ 。只要知道终态和始态的熵差 ΔS ，就可以判断变化的方向，这是从静态判断动态的非常好的例子。

判断一个分子的稳定性本来是一个动态问题，也可以由静态

的观点加以考虑。从热力学看,分子结合能越大,分子越稳定。热力学稳定,动力学可能不稳定,或者反过来,热力学不稳定的,动力学上可能是稳定的。动力学有一个起变化的时间问题。热力学上不稳定的分子,由于动力学的原因,可以长期停留在这个不稳定状态,这可以从前线轨道的价电子是否稳定来加以判断。

判断取代基进攻什么位置,也是一个动态的问题。例如甲苯,当硝基取代一个苯环上的氢,在什么位置上进攻呢?常用的办法是使用量子化学计算,得到甲苯中的电子密度分布,从而知道亲电子集团将进攻电子密度大的位置。这也是从静态来确定动态的问题。

著名的分子轨道对称性守恒原理,只要知道始态和终态的轨道对称性,画出相关图,就能确定加热走哪一条路,光照时走哪一条路。这也是从静态解决动态的问题。

上述由静态观点出发讨论动态问题的例子,终究是有局限性的,有些结论是可靠的,有时则是不可靠的。动态问题,要在时间和空间中经过一条路线或途径,这是不能单由静态来判断的。

六十年代以来,由于激光技术和分子束技术的出现与发展,可以真正的研究化学反应的动态问题。应用激光可以把分子调整到某一确定能级(包括振动态),分子束技术使分子有固定的取向,不是杂乱无章的。研究确定状态分子之间的化学反应,即所谓的态-态反应,就是微观反应动力学或化学动态学,是目前非常活跃的学科。

以前都是研究宏观化学反应动力学,用到平衡的性质。例如反应 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$, 其中 H_2 、 O_2 和 H_2O 分子处在各种各样的振动态,因而这个反应实际上是从多态到多态。要应用波尔兹曼统计来推导反应速率,即使对基元反应,也是取统计平均值。只有在分子束和激光技术发展起来以后,再加上电子计算机,才可以

真正研究化学反应的动态问题，即微观反应动力学。

(四) 从定性到定量

我并非说化学原来不是定量的，我指的是一种发展趋势，从半定量到定量，从定量到更加定量，定量的程度更高了。化学早就有定量的东西，十九世纪就有倍比定律和定比定律等，分析化学总是要考虑定量问题。计算机出现以后，化学更加定量化了。以前只能直接或间接测定键长和键角等重要结构参数，现在可以应用量子化学方法在计算机上进行计算，对小分子计算精度在1%以内。结合能也可以计算到实验误差范围以内。马克思讲过，自然科学成熟的程度以应用数学的多少来衡量。意思是说，自然科学开始总是比较地定性的，逐步走向定量，数学用的越来越多，规律性表现得更确切，这门科学也就越来越成熟。物理学从一开始就比较定量化。我们知道，牛顿建立了微分学，表达他的力学规律，成为牛顿力学，可以推导出开普勒三定律。到十九世纪中期，麦克斯威尔用偏微分方程反映电磁运动规律。1925年，找到了描写微观粒子运动规律的薛定谔方程。化学不象物理，开始时定性描述较多。目前定量化程度较高了。可以说，计算机已成为一台仪器，每门自然科学都可以应用它。如发射卫星，可以计算出轨道，代替了部分的实验工作。化学也有这种趋势。如用射电望远镜观察到天体中有一些分子，地球上没有这些分子。从天体的光谱研究上，可以得到有关这些分子的一点印象，但它们的结构如何，键长、键角如何，地球上无法测定，我们可以应用量子化学计算，来确定它们的结构和性质。这是一门学问，有些人专门从事这方面的工作。

计算机的出现，与化学结合在一起，就产生了计算化学。计算化学是化学与数学之间的边缘学科。应用计算机，可以建立各种各样的数据库，迅速进行数据检索，文献查阅，图形模拟等。根据具体的化学化工问题，提出适当的数学模型，然后通过计算机可以得到解决。例如，所谓的化学反应的一次放大技术，就是应用实验