

物理化学

黄子卿 著

人民教育出版社

物 理 化 学

黄 子 卿 著

人民教育出版社 出版(北京沙滩后街)

北京第二新华印刷厂印刷 万寿路装订厂装订

新华书店北京发行所发行

统一书号K13010·52 开本 850×1168 $1/32$ 印张12 $2/16$

字数 308,000 印数76,000—112,500 定价(册)¥1.20

1955年10月第1版 1972年12月北京第15次印刷

序

本书的初稿是1952年度作者为北京大学三年級学生所写的讲义，也是北京大学經驗交流讲义之一种。1954年2月高等教育部在北京召集綜合性大学物理化学教师，拟定綜合性大学物理化学教学大綱。作者根据新的教学大綱修改讲义，并增添材料写成此书。本书内容的深度和广度是按照中国学生的实际水平而写的。

根据新的教学计划，綜合性大学化学系里另設結晶学、胶体化学和物质結構三門功課，因此在物理化学教科书里它們是可以刪去的。但是为完整物质三态的体系起見，作者还是写了一个简单的晶态部分。又为非化学系师生(化工、生物、农业，等等)的应用起見，作者也写了一章胶体化学。物质結構一門包括原子和分子构造，范围頗大，非一章所能尽，应由讲授这門功課的人另写专书。

在本书的内容里，作者特別注重物理概念，因为作者认为无论是讲授或学习物理化学，第一个步骤是把物理概念弄清楚。例如各种热力学特性函数在不同条件下的应用，又如“功”“最大功”和“最大有用功”的不同意义，一般学生往往在讀过物理化学后仍然不甚清楚。这是学习时不注重物理概念自然的結果，应该加以糾正的。也許有些讀者认为本书所用的数学不够多也不够深。但是数学在科学里仅是工具而不是目的。本书是根据作者的长久教学經驗，結合中国学生程度，专为三年級的大学生而写的物理化学。在这样的书里，繁重的数学会增加学生学习的困难，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导，而对于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組和高級課程里讨论。

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。

但是如遇见不妥的翻译名词或尚未翻译的名词时,作者就自己拟定(见附录:中外名词对照表)。

在改写此书的工作中,首先是高等教育部审查人提出许多宝贵意见。这些意见的绝大部分都为作者所接受。在北京大学同仁中徐光宪、傅鹰、唐有祺、高小霞和王竹溪诸先生曾对本书提过意见。对于上面各位同志,作者表示衷心感谢。

黄子卿 1955年5月序于北京大学燕南园

重 印 说 明

本书系文化大革命前原高等教育出版社出版。为了适应当前读者的需要，现由我社按原版重印，供教学参考。

人民教育出版社

一九七二年十二月



KG30/09
目次

序	xiii
第一章 緒論	1
物理化学的目的	1
科学方法	1
研究物理化学的特殊方法	2
学习物理化学的方法	3
物理化学内容	4
第二章 物态	5
物质的聚集状态	5
气态	6
低压下气体各定律	6
实际气体在极限情况下作为理想气体	8
理想气体常数的值	8
气体和蒸气的分子量测定法	9
道尔顿分压力定律	10
理想气体运动公式	12
平均动能和温度的关系	14
麦克斯韦速度分布定律	15
能量分布定律	17
各种速度的平均值	17
碰撞频率, 平均自由路程	18
气体的层流	20
气体的粘滞性	20
实际气体和理想气体的差别	22
实际气体的物态公式——范德瓦耳斯公式	23
其他状态方程式	26
液态	26
物态连续性	26
临界常数	26
液体的密度和温度的关系——直线直径定律	27
等温 $p-v$ 曲线	28

1100920

范德瓦耳斯方程式和临界常数	5
物态的对比方程式	8
表面张力:	8
表面张力的意义	8
测定液体表面张力的方法	8
若特伏斯方程式与任綏和奚耳茲方程式	9
等張比容	32
液体的粘滯性:	37
泊塞耳公式	37
粘滯性和温度的关系	38
粘滯性和压力的关系	38
混合液体的粘滯性	39
內粘滯性	40
晶态	41
基本概念	41
晶体常数和密勒指数	41
晶系	41
立方晶体内的各种平面	41
立方点阵	42
X射线与晶体构造	44
X射线分光計	44
岩盐的晶体构造	44
原子間的距离与晶体密度的关系	45
其他立方晶体	49
立方密堆积和六角密堆积	49
粉末法	50
第三章 热力学基础	51
热力学的目的和限度	51
能的概念	52
体系和(状)态	52
能量不生不灭原則	52
热力学第一律	52
第一律的数学式	52
孤立体系	52
体系膨胀时所做的功(机械功)	52
热函的意义	52
热容(量)	52
波·呂薩克和焦耳实验	52

盖·吕萨克和焦耳实验的推论	57
可逆过程和最大功的概念	59
在等温和绝热过程中理想气体膨胀时所做的最大功	60
焦耳·汤姆孙效应	63
气体的液化	66
气体的热容(量)和能量平均分配定律	67
气体热容商 $\gamma \left(= \frac{C_p}{C_v} \right)$	69
热容商的测定法	70
气体热容的经验公式及其应用	72
晶体的热容	74
晶体原子热容的理论	75
液体的热容	76
化学反应过程中的热效应	77
在恒压和恒容时理想气体反应的热效应	77
热化学公式	78
盖斯定律	79
基尔霍夫定律——反应热和温度的关系	80
燃烧热	82
生成热	82
溶解热	84
水溶液的反应热	85
循环过程	87
卡诺循环	87
热力学第二律	89
熵的概念	91
不可逆过程中熵的变化	93
熵的变化和温度的关系	95
理想气体里熵的变化	98
熵和几率——统计力学对熵的解释	96
特性函数——功函, 自由能	98
平衡条件	100
勒夏特列原理	102
一个物质在两相间的平衡——蒸气压	103
克拉珀龙·克劳修斯公式	105
汽化现象和汽化热	107
潜热定律	109
偏克分子量	111
化学势	114

几个物质在多相間的平衡	111
理想的单独气体和混合气体里一个气体的化学势	116
第四章 溶液	118
溶液的组成	118
理想溶液	119
喇烏耳定律	120
两液体混合物的蒸气压——柯諾瓦罗夫·吉布斯規則	121
实际混合液体和理想混合液体的偏差	122
用分子运动学說解釋实际溶液对喇烏耳定律的偏差	124
分餾理論	125
恒沸点混合物	128
部分混溶液体的蒸气压	128
部分混溶液体的溶度	130
不混溶液体的蒸气压	131
气体在液体里的溶度——亨利定律	132
分布定律	134
沸点升高的定律	135
凝固点降低的定律	138
固体在液体里的溶度	139
渗透压	140
蒸气压和外压力的关系	141
渗透压和蒸气压的关系	143
范特荷夫的渗透压定律	144
理想溶液的热力学	144
理想溶液	144
渗透压的热力学	147
分布定律	148
第五章 化学热力学	149
相	149
組份数目	149
自由度	150
相律的导出	150
一組份的体系	152
水的体系	153
硫的体系	154
兩組分的体系	155
二組份体系的典型溶解图	155

(1) 简单的低(共)熔混合物	155
(2) 化合物的生成	157
(3) 固溶体的生成	159
(4) 部分相溶固溶体	161
(5) 部分相溶的液体	163
固体和蒸气	163
三组份的体系	165
三组份成一对部分相溶的液体	166
三组份成两对部分相溶的液体	168
三组份成三对部分相溶的液体	168
二固体—液体体系——两盐和水	168
三元低(共)熔点	170
恒温过程中的最大功的意义	171
最大功和温度的关系——吉布斯·亥姆霍兹公式	173
自由能的变化和压力的关系	174
在不同浓度的溶液中溶质迁移所引起的自由能变化	176
等温反应中自由能的变化——质量作用定律的导出	178
K_p , K_c 和 K_x 的关系	181
逸度和活度	182
标准状态	183
活度的测定法	185
等温反应和活度	185
质量作用定律在复相反应上的应用	187
化合物的标准自由能	188
化学平衡和温度关系——范特荷夫公式	190
范特荷夫公式的积分	191
能斯特近似公式	194
热力学第三律	195
标准熵的应用	198
第六章 电化学	200
电离与电导	200
电解质的克分子数	200
电离理论	202
导电体的分类	203
电解质导电时的进行情形	204
实用电单位	204
电化学公式写法	205

法拉第电解定律	206
电的迁移现象	208
测定迁移数的实验方法	209
迁移数和离子淌度	210
迁移数与离子水合作用	211
电导, 电导率, 当量电导	212
测定电导的实验法	213
当量电导与浓度的关系	214
柯耳劳许离子独立移动律	215
柯耳劳许定律的应用	216
德拜·休克尔强电解质溶液的离子互吸的理论	218
森德格耳公式	220
“弱电解质”	221
熔盐的电导	222
离子平衡	223
质量作用定律和离子平衡	223
强电解质活度和活度系数概念	225
离子强度	227
德拜·休克尔强电解质离子活度系数理论	227
弱电解质的电离	229
多元酸的电离常数	232
水的离子乘积	234
pH 和 pOH	234
从溶度的测定去算电解质的活度系数	235
水解作用	237
缓冲溶液	240
电动势	241
自发电池	241
韦斯顿标准电池	242
电动势的测定	243
温度对于电动势的影响	245
电极(电)势	246
电极势和浓度的关系	248
R 和 $2.303 \frac{RT}{F}$ 数值	250
化学电池的电动势	251
浓差电池	253
无迁移的浓差电池	255

液体接界电势	256
有液体接界的浓差电池(也叫有迁移的浓差电池)	257
液体接界电势公式	258
液体接界电势的除去法	259
电动势测定法的应用:	260
(1)离子迁移数的测定	260
(2)化合价的测定	260
(3)氢离子活度的测定	261
(4)电位计滴定法	262
(5)电解质活度系数的测定	262
氢电极	263
氢醌电极	264
玻璃电极	265
电解和极化	266
分解电位	266
极化和超(额)电压	267
滴汞阴极——极谱分析简单原则	270
电解氧化与还原	273
电镀	275
金属的钝性	276
金属腐蚀	278
第七章 胶体化学	280
引言	280
定义	281
胶体的类型	281
胶体制备法	281
气体的吸附作用	283
化学吸附——朗缪尔的气体吸附理论	284
朗缪尔吸附公式	285
物理吸附	286
多层吸附等温式	287
溶液吸附作用	287
差别吸附	288
表面张力和吸附作用的关系——吉布斯吸附公式	288
廷德尔现象	289
布朗运动和胶体微粒的扩散	291
胶体微粒的沉积——帕任的分配定律	291

超离心机	296
电泳现象	298
胶体的凝結(即沉淀)作用	301
疏液胶体的胶溶作用	303
乳状液	304
凝胶(或冻胶)	306
第八章 化学动力学	307
引言	307
实验方法	307
反应分子数和反应级数	309
一级反应	310
一级反应的例——五氧化二氮的分解	311
二级反应	312
三级反应	314
反应级数的测定	315
复杂反应	317
反应机构	320
温度和反应速度的关系	322
活化能和反应热的关系	323
气体反应的碰撞理论——双分子反应	324
绝对反应速度理论	327
单分子气体反应的碰撞理论	328
溶液里的反应	330
复相反应	332
固体和液体的反应速度理论——扩散理论	333
固体表面上气体的反应	335
催化作用	338
中和盐的催化(也称原盐效应)	339
自动催化	341
酸碱催化	342
接触催化	344
接触催化在工业上的应用	346
光化学	347
引言	347
光的吸收	347
黑体的辐射	349
普朗克量子理论	350

爱因斯坦的光化当量定律.....	352
感光作用.....	355
光化平衡.....	356
照像术.....	358
冷光.....	358
連鎖反应.....	359
支連鎖反应——爆炸的形成.....	362

第一章 緒論

物理化学的目的 一种科学,从物理現象和化学現象的联系,找出物质变化的基本原理,叫做物理化学。物理化学的目的是:

- (1)研究物质的物理性质和它們与物质成分的关系;
- (2)研究物质变化和变化的速度;
- (3)研究物质的結構;
- (4)掌握上面的規律,应用在科学研究或生产技术上,以求改进工作效力。

科学方法 我們先談談一般的科学方法,因为它是完全适用于物理化学的研究。科学方法的第一步是做有計劃的实驗,把实驗結果搜集起来。第二步是整理实驗結果,寻出一条普遍性的規律用来代表观察得来的客观事实。这样我們就得到一个关于自然界某种現象的**經驗定律**。有些經驗定律是准确的,例如法拉第电解定律;有些只是近似的,仅能适用于实驗条件的有限范围,例如气体的玻意耳定律。

已經得到关于某种現象的許多实驗事实,并且已經归納这些事实为一个經驗定律之后,第三步的工作就是解釋这些事实,說出这个現象发生的原因。解釋方法是拟出一个模型,并假設模型的性质和变化就是实驗中实际物质的性质和变化。这样的模型叫做假說。有人以为假說仅是科学家的玄想,并不增加我們的科学知識,因此可以要,也可以不要。科学历史的发展指出这样看法是不对的。有了假說,我們可以拟出新的实驗,并且可以預先猜測(或計算)在新的实驗条件中我們的模型應該有甚么变化。如果实际物质的变化和我們猜想的(或計算的)相符,使我們对于假說增加了信心,我們可以拟出另一套新的实驗来。这样子一步一步地繼續下去就会大大地丰富我們的科学知識,增加我

們对客观物质的認識。如果这个假說能够解釋許多实验事实(包括根据这个假說拟出的实验的結果),我們就称它为理論。假說或理論的用处不仅是指出新实验方向,它还可以把許多不同的实验事实联系起来使科学知識系統化。例如在气体分子运动理論里,我們假設气体是許多微粒所組成,并且这些微粒作不同速度和不同方向的无秩序运动。这个理論一方面可以解釋气体容积、压力和溫度的关系;另一方面又可以解釋气体的粘滯性、隙流現象等等。前者是气体的平衡性质,后者是气体的流动現象,因此从表面看来它們是彼此沒有关系的不同現象。但是分子运动理論指出这两类不同的現象都是微粒的存在和它們的运动的自然結果,这样就把这两类不同的現象有意义地联系起来,成为我們的深入的和系統化的科学知識。

理論不是永久不变的。例如我們拟出一个过程机构来解釋某种实验現象,我們不能說真的过程机构就是如此,因为模型总是簡單化,而物质的客观内幕往往是比我們的模型复杂得多。因此模型只反映一部分的客观事实。如果我們发现新的实验事实为我們的模型所不能解釋,我們就要改动我們的模型(因而改动理論)使它同时符合旧的和新的实验事实。如果类似的“偏差”发现太多,我們也許要抛弃旧的模型,創立一个新的模型把这些偏差都包括在新的解釋范围之内(若是新的模型不能建立,旧的虽不好也要暂时保留)。这样看来,假說和理論的主要作用是推动科学的前进,使我們已得到的相对真理渐渐接近絕對真理。如果不能做到这点(例如不能解釋新的实验事实),这个理論就已过时,我們必需把它更动。

总的說来,科学方法是从实验开始,通过經驗定律进入假說和理論。它的步驟是从感性認識到理性認識,从具体到抽象。

研究物理化学的特殊方法 上面所說的是一般的科学方法,可以用来研究任何科学,包括物理化学。除此以外,研究物理化学还要两个特殊方法。这是因为物理化学内容有两方面,需要不同的方法来处理

它們。

宏观的方面：在實驗中，我們所接觸的物质是极大数目的分子(或原子)所組成的体系。一些可量的因素，如压力、溫度等等，决定这样体系的状态。这些因素的產生是許多分子的集体作用。例如分子和容器的碰撞发生动量的变化。压力就是大量分子的动量变化的总和，換言之，压力就是动量变化的統計結果，是一个宏观的現象。同样的，溫度是許多分子，以不同的速度，进行无秩序运动的結果，因此也是宏观的現象。

处理宏观的現象最好是用热力学的方法。应用热力学几个基本原则，我們可以找出在宏观变化中一个体系的某特性函数(例如熵)的变量，并可由此导出許多普遍性的和有实用的結論。但是这些結論只是統計性的，就是說，把它們用在极大量微粒的体系(例如一克分子的气体)可以得到准确的結果；但是用在极少数的微粒上可能发生不准确甚至錯誤的結果。

微观的方面：研究物理化学只用宏观的热力学方法是不够的。这里有三个原因：(i)它不能使我們了解物质变化的内幕情形，不能解釋过程的机构。例如用宏观的方法去了解布朗运动是不会得到什么結果的。(ii)一涉到速度問題，如电导、扩散、化学动力学等等，热力学就毫无用处。(iii)本身就具微观性的物质构造問題是不能用宏观的热力学来处理。

研究上面这些問題，我們要用分子运动理論才能了解物质变化的微观內容(这里指分子运动理論是广义的，包括一切有关分子动作的理論，例如气体分子运动理論、强性电解质离子互吸理論、量子理論等等)。分子运动理論給物质的变化过程一个物理图画，使这个变化得到一个詳細的机械解釋。

学习物理化学的方法 关于物理化学的学习，我們有两个不同的方法。我們可以采取綜合式学习步驟，从极簡單的微粒到复杂的体系。