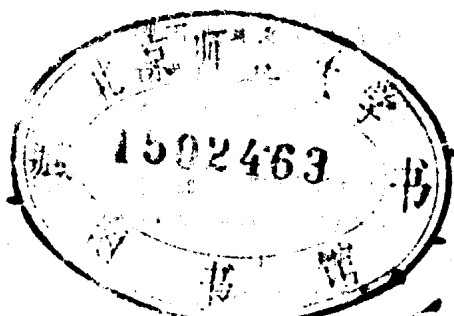


064/76

# 物 理 化 学

金世勋 刘桂存 张文智 编  
童汝亭 顾登平 贾玉珍

3211/169/01



高等教育出版社

# 物 理 化 学

金世勋 主编

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22.625 字数560 000

1989年2月第1版 1989年2月第1次印刷

印数0 001—6 140

ISBN 7-04-000597-2/O·227

定价 5.05 元

## 出版说明

为了贯彻落实《中共中央关于教育体制改革的决定》提出的“争取在五年或者更长一点的时间内使绝大多数教师能够胜任教学工作”的任务，国家教育委员会决定通过各种培训渠道(包括卫星电视教育、教育学院、函授等)有计划、有步骤地对现有中小学教师进行培训提高，并在全中国范围内组织编写中小学教师的培训教材。

国家教育委员会委托我社根据原教育部制订的中学教师进修高等师范专科各专业教学计划和教学大纲的规定，负责组织编写并出版卫星电视教育使用的初中教师进修高等师范专科专业课程教材，并且要求这套教材同时也能适用于教育学院、函授等培训形式，我社在全国范围内按专业组织了有关学者、专家、教师，认真分析初中教师在职进修和自学的特点，结合当前教学改革的要求，开展了编写工作。这套培训教材涉及到初中教师进修高等师范专科十二个专业(汉语言文学、历史、政治教育、英语、数学、物理、化学、生物、地理、体育、音乐、美术)全部专业课程的教科书和参考书(包括学习指导书、实验指导书、参考资料、作品选等)，供全国参加卫星电视教育、教育学院、函授进修高师专科或自学的初中教师选用。

## 前 言

本书是国家教委委托高等教育出版社组织编写的为培训中学教师用的卫星电视教育教材。编者于一九八五年末接受编写任务后,进行了广泛的社会调查,并参考了原教育部委托苏州大学等院校拟订的,中学化学教师进修高等师范专科化学水平的《物理化学教学大纲》编写的。1986年8月在河北师大召开了有全国六十多所教育学院物理化学教师参加的教材研讨会,对本书的初稿进行了认真的讨论,提出了很多宝贵的修改意见。根据与会同志的建议,并考虑到物理化学基本原理的完整性,在原稿的基础上增添了物质结构基础知识一章。1987年6月在石家庄召开了修改稿的审稿会。理科化学教材物理化学编委赵善成教授(南京师大)和江琳才教授(华南师大)主持了会议,参加审稿会议的还有编委印永嘉教授(山东大学)、编委许海涵教授(上海师大)、蒋栋成编审以及郑河副教授(唐山师专)田纲副教授(武汉教育学院)、刘荣讲师(邯郸教育学院)等。对本教材的修改稿又提出了许多中肯的修改意见,对此我们表示衷心地感谢。

本书在编写时,注意贯彻加强基础理论、基本概念의阐述和联系实际的原则,努力体现师范的教学特点;适当的反映物理化学学科的新成就,同时也注意介绍我国化学家在物理化学发展中所作出的贡献。为了便于学员自学,结合教学内容,穿插了一些例题、思考题和练习题,并在每章末均有小结和习题。本书中上标有“\*”号的章节可不作教学要求,只供自学时参考。全书采用SI单位。

本书由金世勋担任主编,负责全书的统稿工作,具体参加本书编写工作的是:第一、二章(刘桂存);第三章(张文智);绪论、第

四章和第六章的第三部分(金世勋);第五章(童汝亭);第六章的一、二部分和第七章(顾登平);第八章(贾玉珍)。

限于编者水平,若有不当和错误之处,盼读者提出宝贵意见,以便再版时修正。

编 者

一九八七年九月

# 目 录

## 绪论

|                      |   |
|----------------------|---|
| § 0-1 物理化学的基本内容      | 1 |
| § 0-2 物理化学与中学化学教学的关系 | 2 |
| § 0-3 学习物理化学的方法      | 4 |

## 第一章 热力学第一定律

|                              |    |
|------------------------------|----|
| § 1-1 热力学基本概念                | 6  |
| § 1-2 热和功                    | 12 |
| § 1-3 热力学第一定律                | 16 |
| § 1-4 焓和热容                   | 23 |
| § 1-5 化学反应的热效应及其计算           | 31 |
| § 1-6 化学反应的热效应与温度的关系——基尔霍夫定律 | 40 |
| § 1-7 最大功与可逆过程               | 44 |
| 本章小结                         | 56 |
| 习题                           | 57 |

## 第二章 热力学第二定律

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| § 2-1 自发过程的共同特征         | 60  |
| § 2-2 热力学第二定律的经典表述与卡诺定理 | 63  |
| § 2-3 熵的概念              | 66  |
| § 2-4 不可逆过程的热温商与熵变      | 70  |
| § 2-5 熵变的计算与熵判据的应用      | 74  |
| § 2-6 熵的物理意义            | 83  |
| § 2-7 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能    | 87  |
| § 2-8 热力学函数的一些重要关系式     | 92  |
| § 2-9 $\Delta G$ 的计算与应用 | 96  |
| 本章小结                    | 101 |
| 习题                      | 103 |

### 第三章 相平衡及溶液

|                    |     |
|--------------------|-----|
| § 3-1 偏摩尔量和化学势     | 105 |
| § 3-2 相律           | 112 |
| § 3-3 单组分体系的相平衡    | 120 |
| § 3-4 二组分体系的气-液平衡  | 131 |
| § 3-5 稀溶液的依数性      | 148 |
| § 3-6 二组分完全互溶体系的相图 | 166 |
| * § 3-7 二组分部分互溶双液系 | 182 |
| * § 3-8 二组分不互溶的双液系 | 185 |
| § 3-9 二组分体系固-液平衡   | 191 |
| 本章小结               | 207 |
| 习题                 | 208 |

### 第四章 化学平衡

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| § 4-1 化学反应等温方程式       | 210 |
| § 4-2 平衡常数表达式及其计算     | 217 |
| § 4-3 标准生成自由能与平衡常数的计算 | 227 |
| § 4-4 热力学第三定律和规定熵     | 231 |
| § 4-5 温度对化学平衡的影响      | 235 |
| § 4-6 压力和惰性气体对平衡组成的影响 | 243 |
| 本章小结                  | 248 |
| 习题                    | 248 |

### 第五章 化学动力学

|                   |     |
|-------------------|-----|
| § 5-1 反应速率和反应速率方程 | 252 |
| § 5-2 一级反应        | 262 |
| § 5-3 二级反应和零级反应   | 270 |
| § 5-4 反应级数的测定     | 276 |
| § 5-5 温度对反应速率的影响  | 285 |
| § 5-6 化学反应速率理论简介  | 295 |
| § 5-7 复杂反应        | 307 |
| § 5-8 光化学反应       | 323 |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| § 5-9 实验新技术 ..... | 329 |
| § 5-10 吸附作用 ..... | 332 |
| § 5-11 催化作用 ..... | 339 |
| 本章小结 .....        | 356 |
| 习题 .....          | 358 |

## 第六章 电化学

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| (一) 电解质溶液 .....              | 362 |
| § 6-1 电解质溶液的电导 .....         | 363 |
| § 6-2 离子的电迁移和迁移数及其计算 .....   | 370 |
| § 6-3 离子淌度和离子电导 .....        | 373 |
| § 6-4 电导测定的应用 .....          | 376 |
| § 6-5 强电解质溶液理论简介 .....       | 379 |
| § 6-6 电解质溶液的活度系数 .....       | 384 |
| 习题 .....                     | 391 |
| (二) 原电池 .....                | 392 |
| § 6-7 可逆电池的热力学 .....         | 393 |
| § 6-8 可逆电池能斯特方程和电极电势 .....   | 396 |
| § 6-9 可逆电池电动势的测定和标准电池 .....  | 404 |
| § 6-10 可逆电极的种类 .....         | 407 |
| § 6-11 主要电池电动势的计算 .....      | 412 |
| § 6-12 标准电极电势及电池电动势的应用 ..... | 417 |
| 习题 .....                     | 426 |
| (三) 不可逆电极过程 .....            | 427 |
| § 6-13 电极的极化和超电势 .....       | 428 |
| § 6-14 浓差极化 .....            | 437 |
| § 6-15 电化学极化 .....           | 443 |
| § 6-16 金属的腐蚀和防腐蚀 .....       | 453 |
| § 6-17 电解时的电极反应 .....        | 463 |
| § 6-18 化学电源 .....            | 472 |
| 本章小结 .....                   | 478 |

|          |     |
|----------|-----|
| 习题 ..... | 479 |
|----------|-----|

## 第七章 表面现象和胶体化学

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| § 7-1 分散体系的分类和特性 .....           | 482 |
| § 7-2 表面自由能 .....                | 483 |
| § 7-3 溶液的表面吸附和吉布斯方程 .....        | 488 |
| § 7-4 表面活性剂的几种作用 .....           | 496 |
| § 7-5 溶胶的光学性质 .....              | 500 |
| § 7-6 溶胶的动力学性质 .....             | 503 |
| § 7-7 溶胶的电性质 .....               | 508 |
| § 7-8 溶胶的稳定性和热力学不稳定性——聚沉作用 ..... | 515 |
| § 7-9 乳状液 .....                  | 521 |
| 本章小结 .....                       | 524 |
| 习题 .....                         | 524 |

## 第八章 物质结构基础知识

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| § 8-1 量子力学基础 .....         | 526 |
| § 8-2 单电子原子结构 .....        | 545 |
| § 8-3 多电子原子结构 .....        | 565 |
| § 8-4 价键理论——双原子分子结构 .....  | 578 |
| § 8-5 杂化轨道理论 .....         | 588 |
| § 8-6 分子轨道理论 .....         | 601 |
| § 8-7 常见的双原子分子 .....       | 615 |
| § 8-8 休克尔分子轨道法和共轭分子 .....  | 623 |
| § 8-9 络合物的晶体场理论 .....      | 638 |
| § 8-10 测定物质结构的实验方法简介 ..... | 655 |
| 本章小结 .....                 | 669 |
| 习题 .....                   | 671 |

## 附录

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 一、常用的数学公式 .....   | 673 |
| 二、基本的物理化学常数 ..... | 675 |
| 三、有机化合物的燃烧热 ..... | 675 |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 四、一些物质在标准温度和标准压力下的热力学性质 ..... | 679 |
| 五、标准电极电势表 .....               | 696 |
| 六、国际原子量表 .....                | 705 |
| 七、氢原子和类氢离子波函数的径向分布和角度部分 ..... | 708 |
| 八、氢原子和类氢离子的实函数解 .....         | 710 |

## 本书主要参考资料

# 绪 论

## § 0-1 物理化学的基本内容

化学反应的发生往往伴随着出现物理变化,例如合成氨反应:  
$$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$$
发生的同时,伴随有体积的缩小;而温度、压力等物理因素又能影响合成氨的产率和速率。因此,物理变化和化学变化总是相互关联及相互转化的。物理化学则是运用物理学的理论和方法,研究化学变化基本规律的科学。它是化学学科理论的一部分,又是物理学和化学最早相互渗透的一门边缘学科。

物理化学的主要内容包括三个部分:(1) 化学热力学——研究化学变化的方向和限度(即平衡);(2) 化学动力学——研究化学反应的速度和机理;(3) 物质结构——研究物质结构与性质间的内在联系。其它如物质聚集状态、溶液本性、相平衡、电化学、催化理论、表面和胶体状态等等,均不外是化学平衡问题、反应速率问题和物质结构问题的某些侧面与分支,仍可归属或交织于上述三个部分的范围之内。

化学热力学发展较早,在十九世纪中叶,由于蒸气机的广泛使用,促使人们对热功转换问题进行了深入地研究,于是确立了热力学第一、第二定律,从而为化学热力学的发展奠定了理论基础。化学热力学研究的主要内容是:在指定条件下,某一化学反应能否按预定的方向进行?反应到达的限度(即最大产率)如何?改变外界条件(如温度、压力等)对反应进行的方向和限度有何影响?从而可以看出,化学热力学主要是解决变化的方向性问题,以及与平衡有关的一些问题,而不涉及到反应速率的问题。当前,化学热力

学研究的一个重要方面,是从平衡态向非平衡态发展,即把热力学方法推广到不可逆过程,产生了“不可逆过程热力学”,它将有广阔的发展前景,但已不属本书的范围。

化学动力学主要是研究反应进行的快慢(即反应速率),反应究竟是怎样一步一步地进行的(即反应机理),以及外界条件(如温度、压力、催化剂等)对反应速率的影响,从而能进一步解决如何有效地控制化学反应的进行以及副产品的生成等问题。近年来,化学动力学已开始从微观角度研究反应速率,有时被人们称为“分子力学”。它运用分子束和激光闪光光解等实验手段和量子力学的计算方法,定量地研究具有确定初始能态的原子、分子、离子,在反应碰撞中发生能量传递和跃迁等基元过程速率的规律。这部分内容可参阅有关专著。

物质结构则是20世纪以来逐步发展起来的。它运用物理学的理论(如量子力学和统计力学)和实验方法(如X射线、核磁共振和光电子能谱等)来研究物质内部的结构,从而阐明化学现象的本质和结构与性能间的关系。近年来,该分支的理论部分被单独出来称为“理论化学”,它是研究由原子、分子及其中电子的运动所制约的物理和化学规律的,其主要内容为量子化学、化学统计力学和计算化学。本书将只对物质结构基础知识进行适当地介绍,包括原子结构、分子结构以及测定物质结构的实验方法的简单介绍。

## § 0-2 物理化学与中学化学教学的关系

随着生产的发展,人类积累了不少化学现象亟待归纳、总结和提高,要求它由经验科学上升为具有理论体系的科学,从而使物理化学这门学科得以建立和迅速发展。物理化学的任务就是把化学领域中的各种现象联系起来,对其中的一般规律性予以更深刻、更本质的探讨,并通过对客观规律的认识来指导实践。它是化学部

门改进旧工艺、实现新技术的理论基础和定量依据。它的研究成果对现代基本化学工业、有机合成工业、电化学工业,以及在其它国民经济部门中,都具有极为重要的指导意义。至于作为一名中学化学教师,学习和掌握一定的物理化学知识,也是必不可少的。

我们可以通过以下一些在中学教学中遇到的一些实例来说明物理化学和中学化学教学的密切关系。在中学化学教材中提到常用的浓硝酸的浓度是 69%,常用的浓硫酸的浓度是 98%,用蒸馏的方法得到的酒精浓度是 95%,为什么都不是 100%呢?教材中也提到乙二醇的凝固点是一  $11.5^{\circ}\text{C}$ ,而 60% 乙二醇水溶液的凝固点是一  $49^{\circ}\text{C}$ ,可用作内燃机的抗冻剂,那末,为什么乙二醇水溶液的凝固点比纯乙二醇要低?教材中还提到采用电化学保护法来防止金属的腐蚀,作为教师,是否需要较深入地了解 and 掌握有关的理论呢?教材中还提到了有关活化能的概念,教师是否应该对这方面的问题有较全面地了解呢?教材还涉及到金属的钝化、盐的精制和分离等等,要想对上述问题有较深入、全面地理解,就必须很好地学习和掌握物理化学的有关内容。当然,作为教师不可能也不应该把所学到的有关物理化学方面的知识不分对象的都加以介绍。但教师很好地掌握这些知识却是必不可少的,因为只有这样才能充分理解和掌握教材,也才有可能深入浅出地传授知识,作到因材施教以及培养和发展学生的智能。就传授知识和在传授知识过程中进一步启发学生的思维、发展学生的智能这二方面而言后者是更为重要的。因为我们的教学目的不仅是使学生获得一定数量的知识,尤为重要的是要使学生掌握获得知识的方法和途径,并能善于运用所学知识举一反三地解决实际问题。

正因为物理化学是研究化学变化基本规律的科学,因此通过物理化学的学习,还可以帮助我们更好地加深理解和确立辩证唯物主义的观点、正确的思维方法。这将不仅有助于使我们能正确

地观察自然现象,也会有助于正确地观察社会现象。

### § 0-3 学习物理化学的方法

近几十年来,由于生产的发展和科学技术的日益现代化,促使物理化学的分科日细、分支日多,这些分支实际上已成为独立的学科,如化学热力学、电化学、化学动力学、胶体化学等。学科分支是根据研究对象和处理手段的特殊性来区分的,而客观的物质运动却是无限多样地复杂,但又是统一的,因此这种区分总是有条件的和相对的。物理化学各分支之间或这一章内容与其它章内容之间,往往是相互联系、相互交错、相互渗透的。

“学以致用”是学习科学的真正目的,学习物理化学这门课程也不例外。要把所学的理论或知识和解决先行课程——无机化学、有机化学、分析化学中的一些遗留问题结合起来,还要和解决生产实际与科学实验中的问题结合起来。但是,从学习、掌握到运用自如,其间还有不小的距离,因此我们在学习时,应当尽可能地注意联系实际,重视实践,方能真正掌握所学的理论 and 知识。

学习物理化学课程的基本要求,是对各章节的基本概念和基础理论能了解其产生的根源、正确的含义、清晰的界限和适用的范围。在钻研理论时,应密切注意它们的使用条件,因为一切自然现象都和它周围的环境相互联系、相互制约着,这些理论不过是在一定条件下观察得到的较好地近似与概括。忘掉了它们的条件和近似性,而认为在任何条件下都永远、绝对地准确,尤其是把它们无限制地推广到尚未被验证的那些方面去,将会引起严重的错误。

物理化学中的定律是前人无数次经验或实验的总结,都非凭空臆造出来的。在讨论某些问题时,我们常说某体系或某现象“服从”于某一定律,这是说该定律在我们指定的条件下对该体系或现象可以适用,而丝毫不意味着定律对于现象的“操纵”或“约束”。

由于实验方法的进步,测试手段的革新,实验结果的准确程度日益提高,已形成的定律也还要不断修正和补充,使它能更好地表达客观规律。

在讲授物理化学课程时,我们经常要介绍前人从实践中已经归纳概括出来的成就,为的是先掌握已有的系统化了的知识,才便于以后继续深入探讨。但学习时决不要为它们所限制,应敢于以实践为基础、正确的思考为手段而有所发明、创造。

学习物理化学,数学是必不可少的工具。在这门课程的发展初期,有些基本概念和原理,不用或少用数学即可叙述清楚,但随着数学工具的不断引入,同样的这些概念和原理,就得到更深层的理解。所以要求学者了解某些必要的数学推导,是有助于对本课程内容的更好的掌握。当然,过于繁杂的数学处理,有时会影响学习的主要目的,这也是必须避免的。

要经常复习所学的内容,会有助于加深对所学问题的理解。遇到困难,要反复思考。每节后的思考题必须认真思索,这对加深课文的理解是有裨益的。习题作业则必须尽多地演算,并持之以恒,这对巩固所学,加深理解,掌握规律,都是必不可少的环节。

# 第一章 热力学第一定律

化学热力学主要是以第一定律和第二定律为基础,研究化学反应中的能量转化规律、化学反应进行的方向和限度、以及外界条件对化学反应进行的方向和限度的影响等。因此,化学热力学已成为解决实际问题所不可缺少的工具。由于热力学研究的是大量微观粒子所构成的宏观物质处于平衡态时的性质,所得规律是人类长期实践经验的总结,所以热力学理论具有高度的可靠性和普遍性。但是,由于热力学不考虑物质的微观结构和反应的机理,因此,无法深刻理解事物变化的内在原因,从而使热力学也有一定的局限性。

## § 1-1 热力学基本概念

在热力学中,数学语言起着重要作用,而在学习过程中遇到的几乎所有困难并不在于数学运算,主要是由于对热力学的基本概念没有给以足够的重视而产生的。下面介绍热力学中常用的几个基本概念。

### 一、体系和环境

自然界中一切物质都不是孤立存在的,而是相互间存在着这样或那样的联系。当某种物质发生变化时,它与周围其他物质必然产生相互影响。为了研究问题的方便,我们把一物质(或空间)同其他物质(或空间)人为地分隔开来,作为研究对象的那一部分,就叫做体系;而体系以外与体系密切相关的其他部分,就叫做环境。体系与环境之间可以存在着真实的界面,也可以是虚构的界面。例如研究水的气化时,如果把水与水蒸气作为体系,

则盛水的器皿和加热热源,以及容器内外的空气就可以看作是环境。显然作为研究对象的水蒸气与其相接触的空气中的界面并不存在,而是虚构的。在实际中,环境与体系的划分完全根据需求和方便来确定,但体系的选择合适与否,往往影响处理问题的难易。

根据体系与环境之间的关系,体系可分为三类:

(1) 敞开体系: 与环境之间既有能量交换又有物质交换的体系,叫做敞开体系。

(2) 封闭体系: 与环境之间只有能量交换而没有物质交换的体系,叫做封闭体系。

(3) 孤立体系: 完全不受环境的影响,与环境之间既无能量交换又无物质交换的体系,叫做孤立体系。

例如: 热水存放于保温瓶中,因有软木塞塞紧瓶口,既防止水蒸发又避免热量的外传,可近似视为孤立体系; 如果打开塞子,水既可以蒸发又可以通过空气传热,就构成了敞开体系; 如果将塞子塞紧,而瓶胆内外壁之间未抽真空,热量可以通过空气向外传递,就构成了封闭体系。

应当指出,自然界中没有真正的孤立体系,因为被划分为孤立体系的部分总是与其他部分有这样或那样的联系(或影响)。但是,当这样的联系(或影响)可以忽略不计时,就可以将这样的体系看做是孤立体系。

## 二、状态和状态函数(或状态性质)

要想描述一个体系,必须确定它的一系列性质,如质量、温度、压力、体积、密度、组成,等等。我们把这些物理性质和化学性质的综合表现,称之为体系的状态,而用来描述和规定体系状态的各种性质,称之为状态函数(或状态性质)。

### 1. 状态性质的分类

根据状态性质与体系中所含物质的量的关系,可分为两类: