

物理化学

师范专科学校试用教材

# 物 理 化 学

胡美禄 袁宗选 肖少兰 田 刚 编

高等教育出版社

## 内 容 简 介

本书是根据(83)教育部一司字 116 号关于师专教材选编计划的通知, 经理科化学教材编审委员会编委印永嘉、蒋栋成二位副教授指导, 由菏泽、临沂、安顺师专按照二年制师专《物理化学》教学大纲的要求编写的。这是一本包括《物理化学》和《物质结构》基础内容的教材。

全书共九章, 包括量子力学基础与原子结构、共价键理论与分子结构、物质的聚集状态、热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡和化学平衡、电化学、化学动力学、胶体等内容。本书可作为师专化学专业学生《物理化学》课程的试用教材。

师范专科学校试用教材

### 物理化学

胡美禄 袁宗选 肖少兰 田 刚 编

\*

高等教育出版社出版

——新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

\*

开本850×1168 1/32 印张22.125 字数 533,000

1986年5月第1版 1986年5月第1次印刷

印数00,001—9,200

书号13010·01182 定价 4.35 元

## 前 言

本书是根据(83)教育部一司字 116 号关于师专教材选编计划的通知, 理科化学教材编审委员会编委印永嘉、蒋栋成二位副教授指导, 由菏泽、临沂、安顺师专按照二年制师专《物理化学》教学大纲的要求编写的。这是一本包括《物理化学》和《物质结构》基础内容的教材。1984年3月在北京高教出版社对初稿进行了初审。经修改后, 于1984年8月在安顺召开了该教材的审稿会。理科教材(化学)编委金世勋、许海涵、宁世光副教授主持了审稿会。参加会议的有高教出版社、山东大学、唐山师专、哈尔滨师专、淮阴师专、吉安师专、玉林师专、安阳师专、芜湖师专、遵义师专、黔东南师专、兴义师专、毕节师专等21个单位的26名代表。各位代表对该教材进行了详细的审阅, 并提出了宝贵的修改意见。

全书共九章, 包括量子力学基础与原子结构, 共价键理论与分子结构、物质的聚集状态、热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡和化学平衡、电化学、化学动力学、胶体等内容。在编写中, 力图从师专的教学实际出发, 注重基本概念、基础理论和基本方法的阐述, 对熵的引出作了新的尝试, 加强了宏观规律与微观本质的联系, 尽量保持整个《物理化学》内容的系统性, 并对现代科学发展的一些新动向, 例如液晶、等离子体等作了适当的介绍。本书可作为师专化学专业学生《物理化学》课程的试用教材。其中打“\*”的章节不作教学要求, 教师可自行处理。

本书的编写具体分工是: 第一章、第二章由肖少兰编写, 第三章由田刚编写, 第四、第五、第七章及绪论由胡美禄编写,

第六、第八、第九章由袁宗选编写，最后由肖少兰、田刚负责全书统稿。

本书的完稿得到了菏泽、临沂、安顺师专三校“物化”教研室同志的大力协助，安顺师专等校及贵州省教育厅也给予了大力支持，对此，编者一并表示感谢。

由于我们水平有限，本书定有不少缺点及错误，恳望读者指正。

编者

1985年元月于北京

# 目 录

绪论	( 1 )
§ 0-1 物理化学的目的、内容和意义	( 1 )
§ 0-2 物理化学的学习方法	( 2 )
第一章 量子力学基础和原子结构	( 4 )
§ 1-1 波粒二象性	( 4 )
§ 1-2 测不准关系	( 13 )
§ 1-3 实物微粒的定态薛定谔方程	( 17 )
§ 1-4 一维势箱中粒子的方程及其解	( 27 )
§ 1-5 氢原子及类氢离子的定态薛定谔方程 及其解	( 32 )
§ 1-6 与氢原子及类氢离子的解有关的一个 问题	( 43 )
§ 1-7 波函数和电子云的图象	( 47 )
§ 1-8 多电子原子结构和原子轨道	( 58 )
§ 1-9 屏蔽效应和钻穿效应	( 60 )
§ 1-10 电子自旋	( 64 )
§ 1-11 原子的核外电子排布和元素周期系	( 67 )
本章小结	( 74 )
思考题	( 76 )
第二章 共价键理论与分子结构	( 77 )
§ 2-1 $H_2^+$ 的量子力学近似处理	( 77 )
§ 2-2 分子轨道概念和共价键的本质	( 86 )
§ 2-3 分子轨道理论及成键三原则	( 89 )
§ 2-4 常见双原子分子的结构	( 99 )

§ 2-5	海特勒-伦敦对 $H_2$ 的处理及价键理论	
	要点	(105)
§ 2-6	杂化轨道理论	(110)
§ 2-7	离域 $\pi$ 键和共轭分子结构	(122)
§ 2-8	键级、自由价和分子图	(134)
§ 2-9	分子轨道对称守恒原理	(139)
§ 2-10	络合物的晶体场理论	(148)
§ 2-11	络合物的分子轨道理论	(157)
	本章小结	(163)
	思考题	(164)
<b>第三章</b>	<b>物质的状态</b>	(166)
§ 3-1	聚集状态的微观描述	(166)
§ 3-2	晶体与点阵	(172)
§ 3-3	晶体的宏观对称性	(178)
§ 3-4	晶体的基本类型	(185)
§ 3-5	理想气体状态方程	(195)
§ 3-6	真实气体	(202)
§ 3-7	实际气体的液化	(207)
§ 3-8	液体	(214)
§ 3-9	等离子体简介	(218)
	本章小结	(220)
	思考题	(222)
<b>第四章</b>	<b>热力学第一定律</b>	(224)
§ 4-1	热力学概论	(224)
§ 4-2	功和热	(232)
§ 4-3	热力学第一定律	(238)
§ 4-4	焓	(241)
§ 4-5	热容	(245)

§ 4-6	热力学第一定律的简单应用	(250)
§ 4-7	绝热过程	(253)
§ 4-8	热化学	(258)
§ 4-9	盖斯定律	(262)
§ 4-10	常温下化学反应热效应的计算	(264)
§ 4-11	热效应与温度的关系——基尔霍夫 (G. R. Kirchhoff) 定律	(271)
	本章小结	(279)
	思考题	(281)
<b>第五章</b>	<b>热力学第二定律</b>	<b>(283)</b>
§ 5-1	前言	(283)
§ 5-2	热力学第二定律的经典表述	(285)
§ 5-3	自由能、自由焓	(288)
§ 5-4	熵	(299)
§ 5-5	熵的统计意义	(308)
§ 5-6	热力学函数之间的关系及一些重要的 热力学公式	(315)
§ 5-7	熵变的计算	(317)
§ 5-8	自由焓变化的求算	(327)
§ 5-9	自由焓 $G$ 应用的举例——克劳修斯-克拉贝龙 (Clausius-Clapeyron) 方程式	(333)
§ 5-10	化学位	(337)
	本章小结	(346)
	思考题	(348)
<b>第六章</b>	<b>相平衡和化学平衡</b>	<b>(349)</b>
	(一) 相平衡	(349)
§ 6-1	溶液	(349)
§ 6-2	相律、水的相图	(362)

§ 6-3	二组分完全互溶双液系气-液平衡相图	(371)
§ 6-4	二组分液-固平衡体系的相图	(385)
(二)	化学平衡	(396)
§ 6-5	化学反应的方向和限度	(397)
§ 6-6	平衡常数的表示法	(406)
§ 6-7	平衡常数的测定、计算及其应用	(416)
§ 6-8	平衡常数与温度及压力的关系	(426)
§ 6-9	影响化学平衡的因素	(436)
	本章小结	(443)
	思考题	(445)
<b>第七章</b>	<b>电化学</b>	(449)
(一)	电解质溶液	(449)
§ 7-1	电解质溶液的导电与法拉第 (Farady)电解定律	(449)
§ 7-2	离子的迁移	(454)
§ 7-3	电解质溶液的电导	(459)
§ 7-4	电解质的平均活度和平均活度系数	(471)
§ 7-5	强电解质溶液理论——德拜-尤格尔 (Debye-Hückel)理论大意	(476)
(二)	可逆电池的电动势	(480)
§ 7-6	原电池	(481)
§ 7-7	可逆电池的电动势	(483)
§ 7-8	电极电位	(498)
§ 7-9	电极电位与电动势的应用	(511)
(三)	电解与极化	(518)
§ 7-10	分解电压	(519)
§ 7-11	极化作用	(520)
§ 7-12	电解时的电极反应和析出电位	(525)

§ 7-13 金属的电化腐蚀和保护.....	(528)
本章小结.....	(531)
思考题.....	(534)
<b>第八章 化学动力学</b> .....	<b>(536)</b>
§ 8-1 反应速度和反应机理.....	(537)
§ 8-2 浓度对反应速度的影响.....	(543)
§ 8-3 几种复杂反应的动力学.....	(564)
§ 8-4 温度对反应速度的影响.....	(577)
§ 8-5 反应速度理论.....	(588)
§ 8-6 反应机理的推测举例.....	(599)
§ 8-7 催化剂与反应速度.....	(605)
§ 8-8 复相催化.....	(610)
§ 8-9 催化剂的催化原理.....	(624)
本章小结.....	(634)
思考题.....	(636)
<b>第九章 胶体</b> .....	<b>(639)</b>
§ 9-1 溶胶体系的表面性质.....	(641)
§ 9-2 表面活性物质及其应用.....	(649)
§ 9-3 溶胶的光学性质和电学性质.....	(656)
§ 9-4 溶胶的动力学性质.....	(666)
§ 9-5 溶胶的制备、稳定性及聚沉.....	(672)
§ 9-6 粗分散系.....	(678)
本章小结.....	(684)
思考题.....	(685)
<b>附录: 一些物质的热力学函数</b> .....	<b>(686)</b>

## 绪 论

### § 0-1 物理化学的目的、内容和意义

任一化学反应的发生总是伴随着各种各样的物理效应。例如化学反应中常常会有温度、压力、体积、质量、浓度等物理因素的变化；而光能、热能、电能等物理因素却又能导致化学反应的发生。具体的例子很多，可见，物理现象和化学现象总是互相紧密地联系着的。物理化学便是应用物理学的理论和方法，研究有关化学现象和化学过程的一门科学。

物理化学主要包括三方面的内容：

#### 1. 化学热力学

化学热力学主要是研究化学反应的方向和限度问题。某一化学反应在给定条件下能否进行？向哪个方向进行？进行到什么限度？外界条件如浓度、温度、压力、催化剂等的改变，对反应有什么影响？反应的热效应和可利用的能量又是多少？等等，这些都是化学热力学研究的范畴。随着十九世纪中期，能量守恒和转化定律的确立，化学热力学发展至今已经历了一个多世纪的历史时期。以事实为基础，经严格的理论分析，导出的众多的热力学结论，是十分可靠的。可以说，化学热力学已是物理化学中相当成熟的学科分支。

#### 2. 化学动力学

化学动力学主要是研究化学反应进行的速度和机理问题。某一化学反应速度如何？反应进行的机理（反应历程）究竟如何？外界条件（温度、压力、浓度、催化剂等）改变对反应速度有何影响？如何有效地控制化学反应的方向，抑制副反应的产生，使之按预期的方向进行，等等，这些都是化学动力学研

究的范畴。化学动力学研究的内容如此丰富，如此重要，因此大力开展对化学动力学理论的研究，以适应实际发展的需要，就显得尤为紧迫。目前，对这一领域的研究十分活跃。

### 3. 物质结构

物质结构主要是研究物质微观结构与物质宏观性质之间的关系。物质的结构决定了物质的性质；物质的性质反映了物质的结构。从微观的角度研究物质的静态结构或动态结构对于掌握化学反应的本质有着重要的意义。一旦我们掌握住化学变化的规律，就可为合成新材料、探索新能源等方面提供理论上的依据。

物理化学它的规律来自实践，反过来又能指导实践。运用物理化学的原理和方法了解了化学反应的机理后，就能充分运用自然财富，选择最适宜的工艺过程和最有利的条件来控制生产，以期达到最佳的效果。事实已经证明，在祖国四个现代化的建设事业中，物理化学的作用将越来越重要。因此，学好物理化学，可以更好地为科学研究及生产实践服务。

物理化学与无机、分析、有机化学等学科有着紧密的联系。学好物理化学的基本概念和基础理论，将使我们加深对这些学科的理解。

国家的建设，科学的发展，必将逐步提高对中学化学教师的要求。中学教材中很多内容涉及物理化学的基本理论，学好物理化学就可从较高的水平去分析、处理、掌握中学化学教材的实质，有助于教学质量的提高。

## § 0-2 物理化学的学习方法

为了学好物理化学，需要强调以下几点。

### 1. 重视基本概念

在物理化学的学习中，要遇到许多不同的概念，如理想气

体、可逆过程、体积功……等概念。其中有的概念纯粹是理想化经过抽象思维以后的结果（如理想气体、可逆过程的概念），在实际中并不存在，但它又是科学方法的必需。有的则有最大与最小之分（如体积功的概念），等等。正确理解和建立这些概念，就可在计算和应用中有效迅速地解决问题。因此要重视基本概念的学习，并在理解的基础上确切地掌握它们。

## 2. 注意逻辑推理

物理化学中出现的众多结论、公式，就其大部分说来，尤其是采用热力学的方法所得到的结果是十分可靠的，究其原因，皆因具有严谨的合乎逻辑的推理过程。故对一个公式或一个结论，我们都应搞清楚推导过程的来龙去脉，特别要注意它们的应用条件。这样，既能使我们正确地运用这些结论和公式，又能提高我们分析问题和解决问题的能力。

## 3. 加强习题演算

演算习题是巩固和加深理解课程内容的重要手段。物理化学的内容比较抽象，公式较多，因此尽可能多演算一些习题尤为重要。

## 4. 及时进行总结

学完一章，应当及时复习、总结。这样就可加深对所学知识的理解，真正做到纵观全章，主次明确，条理清晰。“温故而知新”这句有益的格言应当铭记。

## 第一章 量子力学基础和原子结构

### § 1-1 波粒二象性

世界是物质的，物质是在不断运动的。组成物质的分子、原子及其中的电子是怎样运动的呢？它们的运动具有什么规律呢？这些微观粒子的本性如何？描述宏观质点的运动规律的经典物理学理论对微观粒子是否还能适用？要回答这些问题，必须从量子力学基础知识谈起。

量子力学是现代物理学的理论基础之一，它是在研究微观粒子（包括光子、电子、中子等）运动本质的过程中建立和逐步发展起来的。为了掌握量子力学基础知识，我们首先来认识光的本性。

#### 1. 光的波粒二象性

光的实质是什么？对这个问题，人们争论了两百年。早在十七世纪末期，关于光的本性就有两种说法，一种是牛顿 (Newton) 的微粒说，认为光是一束从光源发出的作直线运动的微粒流，不同种类的微粒可以产生不同颜色的光；另一种是惠更斯 (Huygens) 的波动说，认为光是由光源发出在周围介质里引起弹性振动而形成的波，不同波长的波形成不同颜色的光。这两种说法都能解释光的反射、折射等一些几何光学的定律，但在解释折射定律时，两种观点的结论相反。微粒说光的微粒运动的速度在光密媒质（折射率较大的媒质）中要快些，而波动说则认为光的传播速度在光密媒质中要慢一些。由于当时还不能精确测定光速，致使双方争论不休。十九世纪，发现了光的干涉、衍射和偏振等物理光学现象，并且，麦克斯韦 (J. C. Maxwell) 又证明光的本质实际上是一种电磁波，故使得光

的波动说暂时占了上风。到了十九世纪末，在解释黑体辐射时能量密度按频率分布的实验结果上，在解释光与金属片相互作用时产生的光电效应上，在解释氢原子光谱等问题上，经典的光的电磁波理论遇到很大困难，致使光的波动说与微粒说之争再起。

下面重点讨论光电效应。

光电效应是电子吸收了光的能量而逸出金属表面的现象。这种由于光的作用而逸出的电子称为光电子。光电效应实验装置如图1-1。当适当频率的入射光经石英窗照射到金属片A时，就会有光电子从A释放出来，A经过灵敏电流计G和电池组S的分压器R与另一电极B相连。因为A和B被封闭在高压真空内，且外加于它们之间的电势差通常不很高（例如100V）所以，如果A不受光照射，则A与B之间并无电流通过，但如果有适当频率的光照射于A上时，A上即有电子发射出来，并被正极B所吸收，从而使电流计的指针偏转。

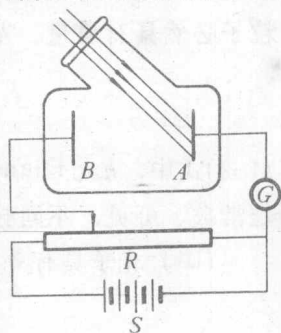


图 1-1 光电效应  
实验装置图

从实验结果发现以下几条规律：(i) 光电流的产生是有一定条件的：每种金属有一个固定的频率  $\nu_0$ ，称为临阈频率。只有当入射光的频率  $\nu > \nu_0$  时才有光电流产生。如果  $\nu < \nu_0$ ，则无论光的强度多大，照射的时间多长，都没有光电流产生。(ii) 光电子的动能随着光的频率的增加而增大。(iii) 单位时间内光电子的数目，即光电流的大小与光的强度成正比。然而，光的电磁波理论告诉我们，光的能量只决定于光的强度而与光的频率无关。显然这一理论不能解释光电效应的实验结果。

1905年，著名的科学家爱因斯坦 (Einstein) 在普朗克

(Planck)量子论的启发下,提出了光子学说,成功地解释了光电效应,并从理论上证实了光的微粒说——光子学说.光子学说的基本要点是:

(i)光的能量是不连续的,即量子化的.其最小单位为 $h\nu$ ,决定于光的振动频率,称为一个光量子或简称“光子”.光子能量 $\varepsilon_0$ 为:

$$\varepsilon_0 = h\nu \quad (1-1)$$

(ii)光子不但有能量 $\varepsilon_0$ ,还有质量 $m$ ,但光子的静止质量\*是等于零的.根据相对论质能联系定律, $\varepsilon_0 = mc^2$ 有能量的粒子必然具有质量.光子的质量 $m$ 为:

$$m = \frac{\varepsilon_0}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1-2)$$

(1-2)式中, $h$ 是Planck常数, $c$ 是光速,为 $3 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 也是常数.可见,不同频率的光子,其质量是不同的.

(iii)光子具有一定的动量,光子的动量 $P$ 为:

$$P = mc = \frac{h\nu}{c}$$

因为 $c = \nu\lambda$ ,故光子的动量 $P$ 也可写为:

$$P = \frac{h}{\lambda} \quad (1-3)$$

(iv)光为一束以光速 $c$ 行进的光子流,其强度取决于单位体积内光子的数目,即光子的密度 $\rho$ .空间中任一点的光子密度 $\rho$ 可表示为:

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau} \quad (1-4)$$

式中 $\Delta N$ 为体积元 $\Delta\tau$ 中的光子数目.

\* 静止质量是指当物体对参考坐标系的相对运动速度 $v = 0$ 时的质量.由相对论: $m_0 = m\sqrt{1 - (v/c)^2}$ ,光子的 $v = c$ ,故光子的静止质量 $m_0$ 为零.

( $\nu$ ) 光子与电子碰撞时服从能量守恒与动量守恒定律。

光子学说对光电效应的实验规律是这样解释的：当光照射到金属表面时，能量为  $h\nu$  的光子被电子吸收，其中一部分能量用来克服表面对电子的吸引力，另一部分就是电子离开金属表面后所具有的动能。根据能量守恒原理，有

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + W_0 \quad (1-5)$$

式中  $m$  为电子的质量， $v$  是电子逸出金属表面后的速度，式右第一项是电子的动能， $W_0$  是电子逸出表面所需能量，即逸出功。从(1-5)式可以看出，若

$h\nu < W_0$  无光电流产生；

$h\nu > W_0$  有光电流产生；

$h\nu = W_0$  此时的  $\nu$  为产生光电效应的极限值，叫做临界频率  $\nu_0$ 。

每一金属的电子逸出功是一定的，因此，当  $\nu$  越大时，光电子动能越大，即与频率有线性关系。如果光的强度越大，则单位体积内的光子数越多，因而光电子数越多，光电流越大。这样，光子说就圆满地解释了光电效应。

习题 1 计算具有下列波长的光子的能量和动量

(a) 1nm (X射线)

(b) 200nm (紫外线)

(c) 600nm (可见光)

(d) 10m (无线电波)

习题 2 若一个电子脱离金属钾表面所需的能量为  $1.8\text{eV}$ ，需用多少波长的光照射才能产生光电流？照射光的质量和动量分别是多少？

从表面上看，光子说即是光的微粒说，但实际上它并不是牛顿的微粒说的重复。一方面它指出了光具有一定频率  $\nu$  及光速  $c$  在空间传播的波动性，另一方面它也指出了光在与金属相