



教育部高等农林院校理科基础课程  
教学指导委员会推荐示范教材



高等农林教育“十三五”规划教材

# 物理化学

第2版

Physical Chemistry

Physical Chemistry

● 徐悦华 王 静 主编

H



中国农业大学出版社

CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY PRESS



教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会  
推荐示范教材



高等农林教育

# 物理化学

## Physical Chemistry

第2版

徐悦华 王静 主编  
常州大学图书馆  
藏书章

中国农业大学出版社  
·北京·

## 内 容 简 介

本书是教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会推荐示范教材,组织了华南农业大学、南京农业大学等8所高等院校的物理化学教师共同修订编写。本书包括热力学第一定律、热力学第二定律、混合物和溶液、相平衡、化学平衡、电解质溶液、电化学、化学动力学基础、表面物理化学和胶体化学等共10章内容。该书主要突出物理化学的基础性和交叉性两大特点,重点阐述基本概念和基本理论,力求叙述简明扼要,突出内容的科学性和先进性,培养学生的创新思维和创新能力;章末列有阅读材料和相关链接,适当介绍学科的新进展,力求达到知识、能力和素质的统一。每章配有思考题和习题,书末附有习题参考答案。本书可作为高等农林院校相关专业物理化学课程的教材,亦可作为其他院校相关专业的教材或科研技术人员的参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

物理化学/徐悦华,王静主编. —2 版. —北京:中国农业大学出版社,2017.1

ISBN 978-7-5655-1770-9

I. ①物… II. ①徐… ②王… III. ①物理化学-高等学校-教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 326667 号

书 名 物理化学 第 2 版

作 者 徐悦华 王 静 主编

策 划 编辑 潘晓丽

责 任 编辑 洪重光 郑万萍

封 面 设计 郑 川

责 任 校 对 王晓凤

出 版 发 行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路 2 号

邮 政 编 码 100193

电 话 发行部 010-62818525,8625

读 者 服 务 部 010-62732336

编 辑 部 010-62732617,2618

出 版 部 010-62733440

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

E-mail cbsszs@cau.edu.cn

经 销 新华书店

印 刷 涿州市星河印刷有限公司

版 次 2017 年 4 月第 2 版 2017 年 4 月第 1 次印刷

规 格 787×1 092 16 开本 23.75 印张 590 千字

定 价 50.00 元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

## 教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会 推荐示范教材编审指导委员会

主任 江树人

副主任 杜忠复 程备久

委员 (以姓氏笔画为序)

王来生 王国栋 方炎明 李宝华 张文杰 张良云

杨婉身 吴 坚 陈长水 林家栋 周训芳 周志强

高孟宁 戚大伟 梁保松 曹 阳 焦群英 傅承新

## 教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会 推荐化学类示范教材编审指导委员会

主任 周志强

委员 (以姓氏笔画为序)

王 志 王俊儒 兰叶青 叶 非 刘文丛 李 斌

陈长水 杜凤沛 周 杰 庞素娟 赵士铎 贾之慎

廖蓉苏

## 第2版编写委员会

主编 徐悦华 王 静

副主编 贺文英 高立彬 张天宝 李颖娇 陈明洁

编写人员 (按姓氏拼音排序)

陈明洁(华南农业大学)

高立彬(青岛农业大学)

贺文英(内蒙古农业大学)

贾艳霞(河北北方学院)

蒋海燕(青岛农业大学)

李颖娇(东北农业大学)

刘有芹(华南农业大学)

马 腾(沈阳农业大学)

王 静(南京农业大学)

徐悦华(华南农业大学)

张天宝(山西农业大学)

张秀芳(内蒙古农业大学)

主 审 朱志昂(南开大学)

## 第1版编写委员会

主编 徐悦华 王 静

副主编 宁爱民 夏 泉 龚良玉  
李颖娇 贺文英 卢凌彬

参 编 (按姓氏拼音排序)

龚良玉(青岛农业大学)  
贺文英(内蒙古农业大学)  
贾艳霞(河北北方学院)  
李瑛(南京农业大学)  
李颖娇(东北农业大学)  
梁大栋(吉林农业大学)  
刘有芹(华南农业大学)  
卢凌彬(海南大学)  
宁爱民(河南农业大学)  
王静(南京农业大学)  
夏泉(沈阳农业大学)  
徐悦华(华南农业大学)  
张秀芳(内蒙古农业大学)  
赵颖(四川农业大学)

# 出版说明

在教育部高教司农林医药处的关怀指导下,由教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会(以下简称“基础课教指委”)推荐的本科农林类专业数学、物理、化学基础课程系列示范性教材现在与广大师生见面了。这是近些年全国高等农林院校为贯彻落实“质量工程”有关精神,广大一线教师深化改革,积极探索加强基础、注重应用、提高能力、培养高素质本科人才的立项研究成果,是具体体现“基础课教指委”组织编制的相关课程教学基本要求的物化成果。其目的在于引导深化高等农林教育教学改革,推动各农林院校紧密联系教学实际和培养人才需求,创建具有特色的数理化精品课程和精品教材,大力提高教学质量。

课程教学基本要求是高等学校制定相应课程教学计划和教学大纲的基本依据,也是规范教学和检查教学质量的依据,同时还是编写课程教材的依据。“基础课教指委”在教育部高教司农林医药处的统一部署下,经过批准立项,于2007年底开始组织农林院校有关数学、物理、化学基础课程专家成立专题研究组,研究编制农林类专业相关基础课程的教学基本要求,经过多次研讨和广泛征求全国农林院校一线教师意见,于2009年4月完成教学基本要求的编制工作,由“基础课教指委”审定并报教育部农林医药处审批。

为了配合农林类专业数理化基础课程教学基本要求的试行,“基础课教指委”统一规划了名为“教育部高等农林院校理科基础课程教学指导委员会推荐示范教材”(以下简称“推荐示范教材”)。“推荐示范教材”由“基础课教指委”统一组织编写出版,不仅确保教材的高质量,同时也使其具有比较鲜明的特色。

**一、“推荐示范教材”与教学基本要求并行** 教育部专门立项研究制定农林类专业理科基础课程教学基本要求,旨在总结农林类专业理科基础课程教育教学改革经验,规范农林类专业理科基础课程教学工作,全面提高教育教学质量。此次农林类专业数理化基础课程教学基本要求的研制,是迄今为止参与院校和教师最多、研讨最为深入、时间最长的一次教学研讨过程,使教学基本要求的制定具有扎实的基础,使其具有很强的针对性和指导性。通过“推荐示范教材”的使用推动教学基本要求的试行,既体现了“基础课教指委”对推行教学基本要求的决心,又体现了对“推荐示范教材”的重视。

**二、规范课程教学与突出农林特色兼备** 长期以来各高等农林院校数理化基础课程在教学计划安排和教学内容上存在着较大的趋同性和盲目性,课程定位不准,教学不够规范,必须科学地制定课程教学基本要求。同时由于农林学科的特点和专业培养目标、培养规格的不同,对相关数理化基础课程要求必须突出农林类专业特色。这次编制的相关课程教学基本要求最大限度地体现了各校在此方面的探索成果,“推荐示范教材”比较充分反映了农林类专业教学改革的新成果。

**三、教材内容拓展与考研统一要求接轨** 2008年教育部实行了农学门类硕士研究生统一入学考试制度。这一制度的实行,促使农林类专业理科基础课程教学要求作必要的调整。“推荐示范教材”充分考虑了这一点,各门相关课程教材在内容上和深度上都密切配合这一考试制度的实行。

**四、多种辅助教材与课程基本教材相配** 为便于导教导学导考,我们以提供整体解决方案的模式,不仅提供课程主教材,还将逐步提供教学辅导书和教学课件等辅助教材,以丰富的教学资源充分满足教师和学生的需求,提高教学效果。

趁着即将编制国家级“十二五”规划教材建设项目之机,“基础课教指委”计划将“推荐示范教材”整体运行,以教材的高质量和新型高效的运行模式,力推本套教材列入“十二五”国家级规划教材项目。

“推荐示范教材”的编写和出版是一种尝试,赢得了许多院校和老师的参与和支持。在此,我们衷心地感谢积极参与的广大教师,同时真诚地希望有更多的读者参与到“推荐示范教材”的进一步建设中,为推进农林类专业理科基础课程教学改革,培养适应经济社会发展需要的基础扎实、能力强、素质高的专门人才做出更大贡献。

中国农业大学出版社

2009年8月

## 第2版前言

物理化学是高等农林牧院校中生命科学、生物工程、食品科学、环境科学、资源环境、动物科学、制药、材料科学与工程等专业的一门重要的基础理论课。本课程的主要任务是讲授化学热力学、化学动力学、电化学、表面现象与胶体化学等方面的基本理论和知识。这些知识是相关专业后续课程的基础，同时也为学生今后从事其专业技术与科研工作打下必要的基础。

随着科学技术的飞速发展，化学与材料、生命、食品、资源及环境等学科的相互渗透日益加深，物理化学学科的信息量急剧增加，物理化学教材内容势必要随之进行相应的调整与更新。适用于不同专业的物理化学教材已有很多版本，有不少教材水平很高。我们编写此教材的目的，是给大家提供多一种选择的机会。

本书自2009年出版以来，经过6年多的教学实践，赢得相关院校的积极评价和认可。本次修订主要针对课程教学的新情况、新进展、新成果进行补充和完善，努力提高教材的适应性和先进性，使其能够更好地发挥示范引导作用。此外，对编写人员亦做了部分调整。在本书的编写和修订过程中，重点阐述物理化学的基本概念和基本理论，力求简明阐述物理化学原理及其应用，避免繁杂的公式推导和数学计算，对例题和习题的选编，力求典型并注重启发性，培养学生发现问题、提出问题、分析问题和解决问题的能力，启发学生的创新思维。章末列有阅读材料及相关链接可供读者选读，这些资料在一定程度上反映了物理化学学科及其与生命、环境、食品等学科结合的新进展，介绍了高空的气温为什么低、逆渗透技术的应用、新型精馏技术——反应精馏、离子液体、新型太阳能家用电动车续航可达1000千米、表面活性剂的浊点和浊点萃取技术、大气气溶胶与环境等反映学科前沿的内容。本书强化物理化学基本原理的应用，满足不同层次的读者需要，有利于扩大读者的知识面，以期活跃思维、开阔思路。考虑到全国农林牧院校的类型及层次，相应的本科人才培养目标和规格不同，对理科基础课程教学要求有所不同，学时数亦不同，各个学校可以根据具体情况，对本书内容进行取舍。如在本书中加★者可视学时而对学生不作要求，仅作为课外阅读的拓展材料。

本书由徐悦华和王静担任主编。参加本书编写的有：张天宝（山西农业大学，第1章），高立彬、蒋海燕（青岛农业大学，第2章），贺文英（内蒙古农业大学，第3章），张秀芳（内蒙古农业大学，第4章），贾艳霞（河北北方学院，第5章），李颖娇（东北农业大学，第6章），徐

悦华、刘有芹(华南农业大学,第7章),陈明洁(华南农业大学,第8章),王静(南京农业大学,第9章),马腾(沈阳农业大学,第10章)。全书最后由徐悦华和王静统稿。

本书初稿经南开大学朱志昂教授详细审阅,提出了许多宝贵的意见,作者据此对书稿进行了进一步的修改和完善。在此谨向朱志昂教授表示衷心的感谢!

本教材在编写过程中得到了编者所在学校及学院领导的支持,在此一并致谢。感谢中国农业大学出版社为本教材顺利出版所做的大量工作。在本书的编写过程中,参阅了国内外有关院校所编的同类教材,在此表示衷心感谢。由于编者水平有限,书中不妥或错误之处实难避免,敬请读者批评指正。

编 者

2016年10月

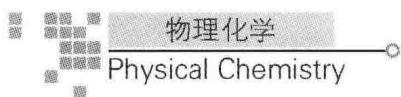
## 第1版前言

物理化学是高等农林院校中生物技术、生物工程、食品科学、环境科学、土壤农化、动物科学等专业的一门重要的基础理论课。本课程的主要任务是讲授热力学第一定律、热力学第二定律、混合物和溶液、相平衡、化学平衡、电解质溶液、电化学基础知识及其应用、化学动力学基础、表面现象和胶体化学等方面的理论和知识。这些知识是相关专业后继课程的基础，同时也为学生今后从事其专业技术与科研工作打下必要的基础。

随着科学技术的飞速发展，化学与生命、资源与环境等学科的相互渗透日益加深，物理化学学科的信息量急剧增加，物理化学教材内容势必要随之进行相应的调整与更新。适用于不同专业的物理化学教材已有很多版本，有不少教材水平很高。我们编写此教材的目的，是给大家提供多一种选择的机会。胶体化学家傅鹰教授说过：“编写课本既非创作，自不得不借助于前人，编者只在安排取舍之间略抒己见而已。若此书中偶有可取，主要应归功于上列诸家；若有错误，点金成铁之咎责在编者。”

本书重点阐述物理化学的基本概念和基本理论，力求简明阐述物理化学原理及其应用，避免繁杂的公式推导和数学计算，对例题和习题的选编力求典型并注重启发性，培养学生提出问题、分析问题、解决问题的能力，启发学生的创新思维。章末列有阅读材料及相关链接，在一定程度上反映了物理化学学科及其与生命、环境等学科结合的新进展，介绍了离子液体、超临界流体的应用、太阳能的利用与太阳能电池、生物降解高分子材料、表面活性剂的浊点和浊点萃取技术等反映学科前沿的内容。本书强化物理化学基本原理的应用，满足不同层次的读者需要，有利于扩大读者的知识面，以期活跃思维、开阔思路。考虑到全国农林院校的类型、层次，相应的本科人才培养目标、规格不同，对理科基础课程教学要求有所不同，学时数亦不同，各个学校可以根据具体情况，对本书内容进行取舍。

本书由徐悦华和王静担任主编。参加本书编写的有：夏泉（沈阳农业大学，第1章），龚良玉（青岛农业大学，第2章），贺文英、张秀芳（内蒙古农业大学，第3章），梁大栋（吉林农业大学，第4章），贾艳霞（河北北方学院，第5章），李颖娇（东北农业大学，第6章），徐悦华、刘有芹（华南农业大学，第7章），宁爱民（河南农业大学，第8章），王静、李瑛（南京农业大学，第9章），卢凌彬（海南大学，第10章），赵颖（四川农业大学，第10章）。全书最后由徐悦华和王静统稿。



本教材在编写过程中得到了各个学校、学院领导的支持,在此一并致谢。感谢中国农业大学出版社为本教材顺利出版所做的大量工作。在本书的编写过程中,参阅了国内外有关院校所编的同类教材,在此编者表示衷心感谢。由于编者水平有限,书中不妥或错误之处难以避免,敬请读者批评指正。

编 者

2009年10月

# 符 号 表

## 1. 物理量符号名称(拉丁文)

$A$	Helmholtz 自由能, 指数前因子, 面积	$m$	质量
$a$	van der Waals 参量, 相对活度	$N$	系统中的分子数
$b$	van der Waals 参量, 碰撞参数	$n$	物质的量, 反应级数
$b_B$	物质 B 的质量摩尔浓度	$P$	相数, 概率因子
$C$	热容, 独立组分数	$p$	压力
$c$	物质的量浓度, 光速	$Q$	热量, 电量
$D$	解离能, 扩散系数	$q$	吸附量
$d$	直径	$R$	标准摩尔气体常量, 电阻, 半径
$E$	能量, 电动势	$R, R'$	独立的化学反应数和其他限制条件数
$e^-$	电子电荷	$r$	速率, 距离, 半径
$F$	Faraday 常量, 力	$S$	熵, 物种数
$f$	自由度	$T$	热力学温度
$G$	Gibbs 自由能, 电导	$t$	时间, 摄氏温度
$g$	重力加速度	$u$	离子电迁移率
$H$	焓	$V$	体积
$h$	高度, Planck 常量	$V_m(B)$	物质 B 的摩尔体积
$I$	电流强度, 离子强度, 光强度	$V_B$	物质 B 的偏摩尔体积
$j$	电流密度	$W$	功
$K$	平衡常数	$\omega_B$	物质 B 的质量分数
$k$	Boltzmann 常量, 反应速率系数	$x_B$	物质 B 的摩尔分数
$L$	Avogadro 常量	$y_B$	物质 B 在气相中的摩尔分数
$l$	长度, 距离	$Z$	配位数, 碰撞频率
$M$	摩尔质量	$z$	离子价数, 电荷数
$M_r$	物质的相对分子质量		

## 2. 物理量符号名称(希腊文)

$\alpha$	热膨胀系数, 转化率, 解离度	$\gamma$	$C_{p,m}/C_{V,m}$ 之值, 活度因子
$\beta$	冷冻系数	$\epsilon$	能量, 介电常数

$\zeta$	电动电势	$\mu_J$	Joule 系数
$\eta$	热机效率,超电势,黏度	$\mu_{J-T}$	Joule-Thomson 系数
$\theta$	覆盖率,角度	$\nu_B$	物质 B 的计量系数
$\kappa$	电导率	$\xi$	反应进度
$\lambda$	波长,离子的摩尔电导率	$\Pi$	渗透压,表面压力
$\Lambda_m$	摩尔电导率	$\rho$	电阻率,密度,体积质量
$\mu$	化学势,折合质量	$\sigma$	表面张力
$\Gamma$	表面吸附超量	$\tau$	弛豫时间,时间间隔
$\Delta$	状态函数的变化量	$\phi$	电极电势
$\delta$	非状态函数的微小变化量,距离,厚度		

### 3. 其他符号和上下标(正体)

B	任意物质,溶质	dil	稀释(dilution)
g	气态(gas)	e	外部(external)
l	液态(liquid)	vap	蒸发(vaporation)
s	固态(solid),秒(second)	$\bar{\cdot}$	离子平均
mol	摩尔(molar)	$\neq$	活化络合物或过渡状态
r	转动(rotation),化学反应(reaction)	id	理想(ideal)
sat	饱和(saturation)	re	实际(real)
sln	溶液(solution)	$\prod$	连乘号
sol	溶解	$\sum$	加和号
sub	升华(sublimation)	exp	指数函数(exponential)
trs	晶型转变(transformation)	def	定义(definition)
mix	混合(mixture)		

# C 目录

## CONTENTS

绪论 .....	1
<b>第1章 热力学第一定律</b> .....	<b>3</b>
1.1 热力学基本概念 .....	3
1.1.1 系统和环境 .....	3
1.1.2 状态和状态函数 .....	4
1.1.3 过程和途径 .....	5
1.1.4 热和功 .....	5
1.1.5 热力学能 .....	6
1.2 热力学第一定律 .....	6
1.2.1 热力学第一定律 .....	6
1.2.2 热力学第一定律的数学表达式 .....	6
1.3 功与过程 .....	7
1.3.1 功与途径 .....	7
1.3.2 可逆过程 .....	9
1.4 热与过程 .....	9
1.4.1 等容热 .....	10
1.4.2 等压热与焓 .....	10
1.4.3 热容 .....	10
1.5 理想气体的热力学 .....	12
1.5.1 Joule 实验 .....	12
1.5.2 理想气体的热容 .....	13
1.5.3 理想气体的 $\Delta U$ 和 $\Delta H$ 的计算 .....	14
1.5.4 理想气体的绝热可逆过程 .....	15
1.6 热化学 .....	15
1.6.1 反应进度 .....	16
1.6.2 化学反应的热效应 .....	17
1.6.3 热化学方程式 .....	19
1.6.4 Hess 定律 .....	19
1.6.5 几种热效应 .....	20
1.6.6 Kirchhoff 定律 .....	23

本章小结 .....	25
阅读材料 .....	26
相关链接 .....	26
思考题 .....	27
习 题 .....	28
<b>第 2 章 热力学第二定律 .....</b>	<b>30</b>
2.1 自发过程的共同特征 .....	30
2.2 热力学第二定律 .....	31
2.2.1 热力学第二定律的表述 .....	31
2.2.2 卡诺循环与卡诺定理 .....	32
2.2.3 熵的概念 .....	35
2.2.4 热力学第二定律的数学表达式 .....	37
2.2.5 熵增加原理和熵判据 .....	38
2.3 熵变的计算 .....	39
2.3.1 理想气体单纯 $p, V, T$ 变化过程的熵变 .....	39
2.3.2 相变过程的熵变 .....	43
2.3.3 热力学第三定律和化学变化过程的熵变 .....	44
2.4 熵的统计意义 .....	47
2.5 Helmholtz 自由能与 Gibbs 自由能 .....	47
2.5.1 Helmholtz 自由能及判据 .....	48
2.5.2 Gibbs 自由能及判据 .....	48
2.5.3 热力学判据总结 .....	49
2.6 热力学函数间的关系 .....	50
2.6.1 热力学函数之间的关系 .....	50
2.6.2 热力学基本关系式 .....	50
2.6.3 特征偏微商和 Maxwell 关系式 .....	51
2.7 $\Delta G$ 的计算 .....	53
2.7.1 单纯 $p, V, T$ 变化过程中的 $\Delta G$ .....	53
2.7.2 相变过程中的 $\Delta G$ .....	55
2.7.3 化学变化过程中的 $\Delta G$ .....	56
2.8 Gibbs 自由能变随温度及压力的变化 .....	58
2.8.1 Gibbs 自由能变与温度的关系 .....	58
2.8.2 Gibbs 自由能变与压力的关系 .....	60
★2.9 不可逆过程热力学简介 .....	60
2.9.1 熵产生和熵流 .....	61
2.9.2 熵与生命 .....	62
本章小结 .....	63
相关链接 .....	63

思考题	63
习 题	65
<b>第3章 混合物和溶液</b>	<b>68</b>
3.1 偏摩尔量	69
3.1.1 偏摩尔量的定义	69
3.1.2 偏摩尔量的集合公式	70
3.2 化学势	71
3.2.1 多组分系统热力学公式	71
3.2.2 化学势定义	72
3.2.3 化学势判据及其在相变化系统的应用	72
3.3 气体的化学势	73
3.3.1 理想气体的化学势	73
3.3.2 实际气体的化学势	74
3.4 Raoult 定律和 Henry 定律	75
3.4.1 Raoult 定律	75
3.4.2 Henry 定律	75
3.5 溶液中各组分的化学势	77
3.5.1 理想液态混合物及其各组分的化学势	77
3.5.2 理想稀溶液中各组分的化学势	79
3.5.3 非理想稀溶液中各组分的化学势	80
3.6 稀溶液的依数性	82
3.6.1 蒸气压下降	82
3.6.2 凝固点降低	82
3.6.3 沸点升高	84
3.6.4 渗透压	85
3.7 分配定律及其应用	86
3.7.1 分配定律	86
3.7.2 分配定律的应用——萃取	87
本章小结	88
阅读材料	89
相关链接	90
思考题	91
习 题	92
<b>第4章 相平衡</b>	<b>93</b>
4.1 相律	94
4.1.1 基本概念	94
4.1.2 相律	96
4.2 单组分系统相图及其应用	98