



普通高等教育“十五”国家级规划教材

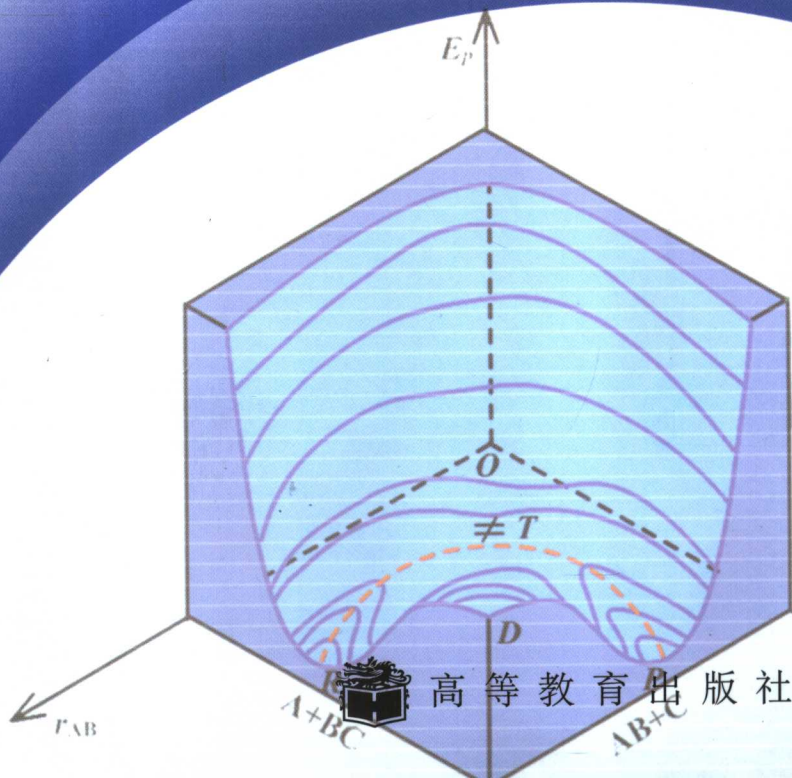
Physical Chemistry

南京大学化学化工学院

傅献彩 沈文霞 姚天扬 侯文华 编

物理化学

(第五版) 上册



高等教育出版社

064
150/1:5

普通高等教育“十五”国家级规划教材

物 理 化 学

(第五版)

上 册

南京大学化学化工学院

傅献彩 沈文霞 姚天扬 侯文华 编

7

高等教育出版社

内容简介

本书是在第四版的基础上,遵照教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会 2004 年通过的“化学专业和应用化学专业化学教学基本内容”进行了适当的调整和增删。全书重点阐述了物理化学的基本概念和基本理论,同时考虑到不同读者的需要也适当介绍了一些与学科发展趋势有关的前沿内容。各章附有扩展阅读的参考文献和书目,拓宽了教材的深度和广度。为便于读者巩固所学到的知识,提高解题能力,同时也为了便于自学,书中编入了较多的例题,每章末分别有复习题和习题,供读者练习之用。全书采用以国际单位制(SI)单位为基础的“中华人民共和国法定计量单位”和国家标准(GB 3100~3102--93)所规定的符号。

全书分上、下两册,共 14 章。上册内容包括:气体,热力学第一定律,热力学第二定律,多组分系统热力学,相平衡,化学平衡和统计热力学基础。下册内容包括:电解质溶液,可逆电池电动势的测定和应用,电解和极化,化学动力学基础,表面化学和胶体分散系统等。

即将与本书配套出版的有:学习与解题指导书,多媒体电子教案,多媒体网络课程等,形成一套新型的立体教材。

本书可作为理科化学专业物理化学课程的教材,也可供高等师范院校和工科院校的有关系科参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学. 上册/傅献彩等编.—5 版.—北京: 高等教育出版社, 2005. 7

ISBN 7-04-016769-7

I. 物… II. 傅… III. 物理化学-高等学校-教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 042642 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	北京蓝色物想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京北苑印刷有限责任公司		http://www.landaco.com.cn
开 本	787×960 1/16	版 次	1961 年 8 月第 1 版
印 张	32.25		2005 年 7 月第 5 版
字 数	610 000	印 次	2005 年 7 月第 1 次印刷
		定 价	36.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 16769-00

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

策划编辑	岳延陆
责任编辑	耿承延
封面设计	于文燕
责任绘图	朱 静
版式设计	胡志萍
责任校对	殷 然
责任印制	杨 明

第五版前言

本书自1961年出版以来,曾于1965年、1979年和1990年分别修订了3次,每次修订都是根据当时教学改革的形势和要求以及“教育部高等学校理科化学编审委员会”的有关文件和精神进行的。

20世纪80年代,教育部高教司在化学学科成立了“高等学校教学研究中心”,规划并开展了一系列有关教学改革的研究课题,取得了很多可喜的成果。20世纪90年代,教育部高教司又成立了“化学学科教学指导委员会”,对化学教育的改革起到了巨大的推动作用。如制订了《化学类专业基本培养规划和教学基本要求》以及《化学类专业化学教学基本内容》等文件,后者只确定在本科四年中化学教学的全部基本内容,并不与课程设置直接挂钩。这一举措放开了教师的手脚,大大推动了化学教学改革的进程。许多学校根据地区和学校的实际情况,自行组织课程设置,从而产生了许多不同的课程设置和实施模式,取得了百花齐放的良好效果。

2004年岁末,化学与化工学科教学指导委员会进一步对“化学教学基本内容”作了修改,所发文件中进一步明确并强调本科教学不仅是传授知识,更重要的是传授获取知识的方法和思维、培养学生的创新意识和科学品德,使学生具有潜在的发展能力(即继续学习的能力、表达和应用知识的能力、发展和创造知识的能力)。文件中还指出:必须重视基本知识和基本能力,但其内涵也应随着学科的发展和社会的需要而有所变化。文件还指出:课堂教学不是本科基础教学的惟一形式,所列基本内容不等于课堂必讲的内容,应提倡因材施教,课前自学,课堂内外相辅相成,从而可适当减少课堂讲授而辅之以讨论或讲座等形式。

编者认为:作为一本教材,其作用只是提供一个能满足文件中“基本要求”的素材,供教师授课时参考,并使学生在课后有书可读。

此次修订中,对全书的整体框架基本上没有做大的改动,对各章的内容作了适当的调整、删节和补充。如个别章节增加了一些加“*”号的小节,其内容对学生不作要求,仅作为课外阅读的拓展材料。本书仍保留了便于自学的特点,使学生养成课前自学的习惯,提高自学能力。在学生自学的基础上,教师在课堂上也可以集中精力讲授一些更重要的内容。

编者对本书的习题部分也作了一些增删,并从Noyes和Sherrill的“Chemical Principles”一书上选编了少量的题目,这本书多年前是美国MIT使用的教材,我国老一代的许多物理化学家对该书的题目多有赞誉。



在修订此书时,我们充分考虑上述文件(或文章)所指出的精神,但限于编者的认知水平,不妥或错误之处在所难免,希望使用本书的读者不吝指正。

北京大学的韩德刚教授和高盘良教授对本书历年来的修订,都曾提出不少宝贵意见;陈懿教授曾参加本书的第一版和第二版的编写工作,此后因另有重任,没有直接参加后续的修订工作,但他一直非常关心物理化学的教学工作,并经常提出改进意见;南京大学化学化工学院的王志林教授和董林教授在本书的修订中也给予了大力支持,还有曾使用本教材前几版的教师和读者们的支持,编者在此一并表示衷心的感谢。

编者

2004年12月

第四版前言

本书自1961年初版以来,曾于1965年和1979年根据当时的教学大纲和具体情况分别修订过两次。这次修订是依据1987年理科化学编委会物理化学编审小组广州会议的精神进行的,当时曾明确指出在物质结构和物理化学仍分开单独开课的情况下,在整体结构和体例上不宜做大的变动。根据这一原则,本书仅在内容取舍上作相应的调整并适当地增加了一些必要的内容。

随着现代科学的不断发展,半个世纪以来,近代化学的发展有明显的趋势和特点,归纳起来有以下几点,即: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。物理化学作为化学学科的一个重要分支,基本上是由化学热力学、化学动力学和物质结构三个部分所组成,这些都是在长期的发展过程中所形成,同时不断地发展着。当前化学热力学和统计热力学已扩展到非平衡态热力学和非平衡态统计力学;化学动力学已扩展到微观反应动力学和表面化学;物质结构已发展到结构化学、量子化学。因此,在经典的物理化学内容中逐步增添一部分现代物理化学的内容是非常必要的,如何适当反映非平衡态的内容,如何更好的使宏观与微观相结合,使理论与应用相结合,则将成为我们今后一段时间的努力方向。

这次修订仍分上、下两册。上册包括热力学第一、第二定律,统计热力学基础,溶液,相平衡和化学平衡诸章;下册包括电解质溶液,可逆电池电动势及其应用,电解与极化作用,化学动力学基础(I)、(II),界面现象,胶体与高分子诸章。在上册中删去了气体一章(按规定这部分内容已由普通物理课中讲授),为加强宏观与微观的联系,把统计热力学基础一章提前,紧接在热力学第二定律之后讲授,尽早介绍分子微观运动状态与宏观状态之间的联系,以期在以后的章节中得以应用并有助于对宏观规律的深刻理解。上册中还增加了不可逆过程热力学一节,介绍非平衡态方面的基础。在下册中删减了吸附作用与多相催化一章,部分内容放入化学动力学(II)和界面现象中讲授,有些内容放到有关的专门化课中去讲授。在化学动力学中除了必要的基础知识外,适当增添了一些微观反应动力学方面的内容。根据当前我国大多数院校的实际设课情况,本书中仍不包括物质结构。

在学习物理化学的过程中,经验证明学生必需自己动手演算一定数量的习题,这是十分必要的,这非但能提高学生的独立思维能力,同时也可以提高学生利用所学过的知识去解决实际问题的能力。在这次修订中,精选更新了部分习



题,同时把题目分为两类:复习题和习题,前者供复习时参考,以利于弄清概念,后者则以解题为主。对处理过程较繁或有一定难度的题目,以“*”号作记,不作要求。

本书仍保留了便于学生自学的特点,经验证明,在学生课前自学的基础上提纲挈领重点讲授,收效较好。编者认为,凡学生能看懂的内容,只需总结理顺,分清主次,明确其来龙去脉,再辅之以习题和讨论予以巩固,能收到很好的教学效果,这一方面有利于提高学生自学和独立思考的能力,同时也可精简讲课学时,减轻学生课内负担,给学生更多的学习主动权。

在各章之后推荐了一些课外参考读物,大部分均取自易于获得的期刊或书籍供读者选读。如能组织学生作一些小型的讨论会或读书报告会,则既可提高学生的兴趣,活跃学习空气,同时也可扩大学生的知识面并加深对教学内容的理解。

本书中所有物理量的符号和单位,均来自国家标准局 1986-05-19 发布的《中华人民共和国国家标准》(这个标准参照采用了国际单位制(SI))。单位的换算是一项复杂艰巨的工作,对许多符号也还不太习惯,但国家公布的法定计量单位必须采用,不容忽视。本书中编者虽作了很大的努力,但仍不免有疏忽或错误之处,希望读者随时指出,以便重印时改正。

参加本书初稿审稿工作的有:韩德刚教授(北京大学),赵善成教授(南京师范大学),印永嘉教授、奚正楷副教授(山东大学),邓景发教授(复旦大学),刘芸教授(清华大学),屈松生教授(武汉大学),苏文煨副教授(厦门大学)、金世勋教授(河北师范大学)、杨文治教授(北京大学)和李大珍副教授(北京师范大学)。编者对他们所提出的宝贵意见表示衷心的感谢。

历年来,不少教师和读者对本书也提出了不少建设性的意见,对本书给予了极大的支持和爱护,编者表示衷心的感谢。

本书第三版编者之一陈瑞华副教授因另有任务,故未参加本版编写工作。

限于编者的水平,书中取材不当、叙述不清或甚至错误之处在所难免,希望读者指正,以便再版时得以更正。

编者

1989年4月

目 录

绪论	1
§ 0.1 物理化学的建立与发展	1
§ 0.2 物理化学的目的和内容	3
§ 0.3 物理化学的研究方法	4
§ 0.4 物理化学课程的学习方法	6
课外参考读物	7
第一章 气体	9
§ 1.1 气体分子动理论	9
气体分子动理论的基本公式	10
压力和温度的统计概念	14
气体分子运动公式对几个经验定律的说明	15
分子平均平动能与温度的关系	19
§ 1.2 摩尔气体常数(R)	20
§ 1.3 理想气体的状态图	21
§ 1.4 分子运动的速率分布	22
Maxwell 速率分布定律	22
* Maxwell 速率分布函数的推导	23
分子速率的三个统计平均值——最概然速率、数学平均速率与根均方速率	28
* 气体分子按速率分布的实验验证——分子射线束实验	30
§ 1.5 分子平动能的分布	31
§ 1.6 气体分子在重力场中的分布	34
§ 1.7 分子的碰撞频率与平均自由程	36
分子的平均自由程	36
分子的互碰频率	38
分子与器壁的碰撞频率	39
分子的隙流	40
§ 1.8 实际气体	40
实际气体的行为	41
van der Waals 方程式	42
其他状态方程式	46
§ 1.9 气液间的转变——实际气体的等温线和液化过程	48



气体与液体的等温线.....	48
van der Waals 方程式的等温线	50
对比状态和对比状态定律.....	53
§ 1.10 压缩因子图——实际气体的有关计算	53
§ 1.11 分子间的相互作用力	55
本章基本要求	58
课外参考读物	58
复习题	59
习题	59
第二章 热力学第一定律	63
§ 2.1 热力学概论	63
热力学的基本内容.....	63
热力学的方法和局限性.....	64
§ 2.2 热平衡和热力学第零定律——温度的概念	65
§ 2.3 热力学的一些基本概念.....	67
系统与环境.....	67
系统的性质.....	67
热力学平衡态.....	68
状态函数.....	68
状态方程.....	69
过程和途径.....	69
热和功.....	70
§ 2.4 热力学第一定律	72
§ 2.5 准静态过程与可逆过程.....	74
功与过程.....	74
准静态过程.....	76
可逆过程.....	77
§ 2.6 焓	78
§ 2.7 热容	79
§ 2.8 热力学第一定律对理想气体的应用	80
理想气体的热力学能和焓——Gay-Lussac-Joule 实验	80
理想气体的 C_p 与 C_v 之差	82
绝热过程的功和过程方程式.....	83
§ 2.9 Carnot 循环	88
Carnot 循环	88
热机效率.....	90
冷冻系数.....	91



热泵	91
§ 2.10 Joule-Thomson 效应——实际气体的 ΔU 和 ΔH	92
Joule-Thomson 效应	92
实际气体的 ΔU 和 ΔH	96
§ 2.11 热化学	97
化学反应的热效应——等压热效应与等容热效应	98
反应进度	99
标准摩尔焓变	101
§ 2.12 Hess 定律	103
§ 2.13 几种热效应	104
标准摩尔生成焓	104
自键焓估算反应焓变	106
标准摩尔离子生成焓	107
标准摩尔燃烧焓	109
溶解热和稀释热	110
§ 2.14 反应焓变与温度的关系——Kirchhoff 定律	112
§ 2.15 绝热反应——非等温反应	114
· § 2.16 热力学第一定律的微观诠释	116
热力学能	116
功	117
热	118
热容——能量均分原理	118
· § 2.17 由热力学第零定律导出温度的概念	121
· § 2.18 关于以 J(焦耳)作为能量单位的说明	123
本章基本要求	125
课外参考读物	125
复习题	126
习题	129
第三章 热力学第二定律	134
§ 3.1 自发变化的共同特征——不可逆性	135
§ 3.2 热力学第二定律	136
§ 3.3 Carnot 定理	138
§ 3.4 熵的概念	140
§ 3.5 Clausius 不等式与熵增加原理	143
Clausius 不等式——热力学第二定律的数学表达式	143
熵增加原理	144



§ 3.6 热力学基本方程与 $T-S$ 图	146
热力学的基本方程——热力学第一定律和第二定律的联合公式	146
$T-S$ 图及其应用	147
§ 3.7 熵变的计算	148
等温过程中熵的变化值	148
非等温过程中熵的变化值	150
§ 3.8 熵和能量退降	152
§ 3.9 热力学第二定律的本质和熵的统计意义	154
热力学第二定律的本质	154
熵和热力学概率的关系——Boltzmann 公式	155
§ 3.10 Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能	158
Helmholtz 自由能	159
Gibbs 自由能	160
§ 3.11 变化的方向与平衡条件	161
§ 3.12 ΔG 的计算示例	162
等温物理变化中的 ΔG	162
化学反应中的 $\Delta_r G_m$ ——化学反应等温式	165
§ 3.13 几个热力学函数间的关系	167
基本公式	167
特性函数	168
Maxwell 关系式及其应用	170
Gibbs 自由能与温度的关系——Gibbs-Helmholtz 方程	173
Gibbs 自由能与压力的关系	176
§ 3.14 热力学第三定律与规定熵	176
热力学第三定律	177
规定熵值	178
化学反应过程的熵变计算	180
* § 3.15 绝对零度不能达到原理——热力学第三定律的另一种 表述法	181
* § 3.16 不可逆过程热力学简介	182
引言	182
局域平衡	184
熵产生和熵流	185
最小熵产生原理	188
Onsager 倒易关系	189
耗散结构和自组织现象	191
混沌	192



· § 3.17 信息熵浅释	195
Maxwell 妖与信息	196
本章基本要求	197
课外参考读物	198
复习题	199
习题	200
第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用	204
§ 4.1 引言	204
§ 4.2 多组分系统的组成表示法	205
§ 4.3 偏摩尔量	207
偏摩尔量的定义	207
偏摩尔量的加和公式	210
* 偏摩尔量的求法	211
Gibbs-Duhem 公式——系统中偏摩尔量之间的关系	213
§ 4.4 化学势	214
化学势的定义	214
化学势在相平衡中的应用	216
化学势与温度、压力的关系	216
§ 4.5 气体混合物中各组分的化学势	217
理想气体及其混合物的化学势	218
非理想气体混合物的化学势——逸度的概念	219
逸度因子的求法	221
§ 4.6 稀溶液中的两个经验定律	224
Raoult 定律	224
Henry 定律	225
§ 4.7 理想液态混合物	226
理想液态混合物的定义	226
理想液态混合物中任一组分的化学势	227
理想液态混合物的通性	228
§ 4.8 理想稀溶液中任一组分的化学势	231
§ 4.9 稀溶液的依数性	233
· § 4.10 Duhem-Margule 公式	242
§ 4.11 活度与活度因子	246
非理想液态混合物中各组分的化学势——活度的概念	246
非理想稀溶液	247
双液系中活度因子之间的关系	249
* 活度和活度因子的求法	250



* § 4.12 渗透因子和超额函数	252
溶剂 A 的渗透因子	252
超额函数	252
§ 4.13 分配定律——溶质在两互不相溶液相中的分配	255
* § 4.14 理想液态混合物和理想稀溶液的微观说明	257
理想液态混合物的微观说明	257
理想稀溶液的微观说明	260
* § 4.15 绝对活度	263
本章基本要求	264
课外参考读物	264
复习题	265
习题	266
第五章 相平衡	272
§ 5.1 引言	272
§ 5.2 多相系统平衡的一般条件	272
§ 5.3 相律	274
§ 5.4 单组分系统的相平衡	277
单组分系统的两相平衡——Clapeyron 方程	277
外压与蒸气压的关系——不活泼气体对液体蒸气压的影响	279
水的相图	280
* 硫的相图	283
超临界状态	284
§ 5.5 二组分系统的相图及其应用	285
理想的二组分液态混合物——完全互溶的双液系	286
杠杆规则	288
蒸馏(或精馏)的基本原理	288
非理想的二组分液态混合物	290
部分互溶的双液系	294
不互溶的双液系——蒸汽蒸馏	295
简单的低共熔二元相图	296
形成化合物的系统	302
* 气-固态的平衡图——水合物(固)的解离平衡图	305
液、固相都完全互溶的相图	308
固态部分互溶的二组分相图	310
区域熔炼	311
§ 5.6 三组分系统的相图及其应用	313
等边三角形坐标表示法	313



部分互溶的三液体系统	315
二固体和一液体的水盐系统	318
三组分低共熔系统的相图	322
* 直角坐标表示法	324
· § 5.7 二级相变	325
· § 5.8 铁-碳系统的相图	330
本章基本要求	333
课外参考读物	333
复习题	334
习题	335
第六章 化学平衡	343
§ 6.1 化学反应的平衡条件——反应进度和化学反应的亲势	343
化学反应的平衡条件和反应进度 ξ 的关系	343
化学反应的亲势	346
§ 6.2 化学反应的平衡常数和等温方程式	347
气相反应的平衡常数——化学反应的等温方程式	347
溶液中反应的平衡常数	349
§ 6.3 平衡常数的表示式	352
§ 6.4 复相化学平衡	354
§ 6.5 标准摩尔生成 Gibbs 自由能	356
标准状态下反应的 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_r G_m^\ominus$	356
标准摩尔生成 Gibbs 自由能	358
Ellingham 图	361
§ 6.6 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响	362
温度对化学平衡的影响	362
压力对化学平衡的影响	364
惰性气体对化学平衡的影响	366
§ 6.7 同时化学平衡	367
§ 6.8 反应的耦合	371
§ 6.9 近似计算	376
· § 6.10 生物能学简介	380
生物化学中的标准态	380
ATP 的水解	382
糖酵解	383
本章基本要求	386
课外参考读物	386



复习题	387
习题	389
第七章 统计热力学基础	394
§ 7.1 概论	394
统计热力学的研究方法和目的	394
统计系统的分类	396
统计热力学的基本假定	396
§ 7.2 Boltzmann 统计	397
定位系统的最概然分布	397
α, β 值的推导	399
Boltzmann 公式的讨论——非定位系统的最概然分布	401
Boltzmann 公式的其他形式	404
摘取最大项法及其原理	405
* § 7.3 Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计	410
Bose-Einstein 统计	412
Fermi-Dirac 统计	413
三种统计的比较	414
§ 7.4 配分函数	415
配分函数的定义	415
配分函数与热力学函数的关系	416
配分函数的分离	417
§ 7.5 各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献	419
原子核配分函数	419
电子配分函数	420
平动配分函数	422
单原子理想气体的热力学函数	424
转动配分函数	427
振动配分函数	429
* § 7.6 晶体的热容问题	431
§ 7.7 分子的全配分函数	434
§ 7.8 用配分函数计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和反应的平衡常数	435
化学平衡系统的公共能量标度	435
从自由能函数计算平衡常数	437
热函函数	438
从配分函数求平衡常数	440
本章基本要求	443
课外参考读物	443



复习题	444
习题	446
主要参考书目	451
附录	453
I. 数学复习	453
1. 微分	453
2. 偏微分和全微分	453
3. 几种常用偏微分之间的关系式	454
4. 完全微分	455
5. 热力学基本关系式的记忆法	456
6. Bridgman 的偏微分等式表示法	457
7. Stirling(斯特林)近似公式	459
8. Euler(欧勒)齐函数定理	460
9. Lagrange(拉格朗日)乘因子法	462
10. 泰勒(Taylor)级数	464
11. 排列组合公式	465
II. 常用的数学公式	466
1. 微分	466
2. 积分	467
3. 函数展成级数形式	468
III. 国际单位制	470
表 1 国际单位制基本单位	470
表 2 国际单位制辅助单位	471
表 3 具有专门名词的 SI 导出单位	471
表 4 由于人类健康安全防护需要而确定的具有专门名称的 SI 导出单位	472
表 5 SI 词头	472
表 6 国家选定的非国际单位制单位	473
表 7 用于构成十进倍数和分数单位的词头	473
IV. 其他表值	474
表 8 希腊字母表	474
表 9 基本常数	475
表 10 压力、体积和能量的单位及其换算	475
能量的单位及换算	477
压力的单位及换算	477
表 11 元素的相对原子质量表(1997)	477
表 12 一些气体的 van der Waals 常数	479
表 13 一些物质的临界参数	480
表 14 一些气体的摩尔定压热容与温度的关系	481