



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

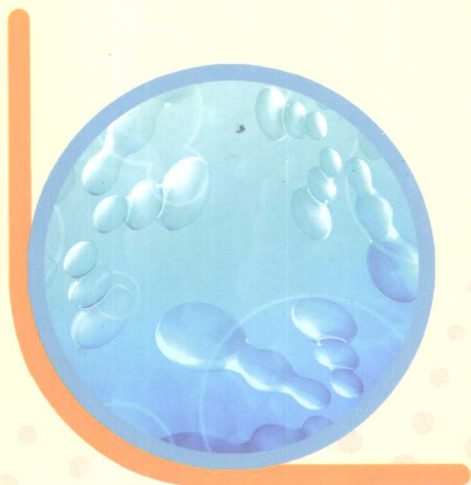



全国高等农林院校“十一五”规划教材

物理化学及 胶体化学

第二版

叶 非 主编



 中国农业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
全国高等农林院校“十一五”规划教材

物理化学及胶体化学

第二版

叶非 主编

中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学及胶体化学 / 叶非主编. —2 版. —北京: 中国农业出版社, 2009. 3

普通高等教育“十一五”国家级规划教材. 全国高等农林院校“十一五”规划教材

ISBN 978-7-109-13375-4

I. 物… II. 叶… III. ①物理化学-高等学校-教材
②胶体化学-高等学校-教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 013943 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100125)

责任编辑 曾丹霞

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2004 年 8 月第 1 版 2009 年 3 月第 2 版

2009 年 3 月第 2 版北京第 1 次印刷

开本: 720mm×960mm 1/16 印张: 21.5

字数: 380 千字

定价: 29.50 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

内容提要

□□□□□□□□□□□□□□

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。内容包括化学热力学、化学动力学、电化学、表面与胶体化学4篇,共11章。本书既注重基本理论,又反映化学学科现代发展水平,展现农业科学、生命科学的发展与物理化学的联系,力求体现传授知识、培养能力及提高素质的统一。全书重点突出,概念准确,融会现代新知识,具有新特点。每章均有基本要求,精选例题和习题,注重启发性,有利于扩大学生的知识面,方便学生自学。本书适用于农业院校生命科学、生物技术、食品科学、资源与环境、土壤化学等专业,也可供林业、医学、轻工业、师范等院校使用。

第二版编者名单

主 编 叶 非

副主编 阮长青 李颖娇 王辉宪 赵 军
张 鑫

参 编 (按姓氏笔画排序)

王清华 田 超 刘玉琛 孙清瑞
杨海燕 姜晖霞

主 审 杜凤沛 郑新生

第二版前言

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材，是在叶非教授主编的全国高等农业院校“十五”规划教材《物理化学及胶体化学》（2004年）的基础上重新修订的，分为化学热力学、化学动力学、电化学、表面与胶体化学4篇，共11章。本书适用于生命科学、生物技术、食品科学、资源与环境、土壤化学等专业，也可供林业、医学、轻工业、师范等院校使用。

本教材修订中既注重基本理论，又反映化学学科现代发展水平，展现农业科学、生命科学的发展与物理化学的联系，力求体现传授知识、培养能力及提高素质的统一。在教材框架的构建、教学内容的组织方面，力求在满足农业院校教学要求的基础上，充分考虑当前物理化学学科发展的新动向，以及一些基础理论在相关授课专业中的应用进展，加强了化学动力学、表面化学和胶体化学部分的内容。在系统阐述物理化学基本概念、基本理论时，定义、概念、原理的表述上力求体现科学性、严谨性，及时根据IUPAC的建议及GB、ISO中的规定进行更新。同时，尽量选编最基本的原理理论及必要的公式推导及证明，使教材精炼紧凑。

本书在各篇的引言部分介绍了该篇的主要内容、篇内各章之间的内在联系；章节前列出了学习的基本要求；例题和习题的选择注重启发性，同时注重综合性习题的选编，以提高学生分析问题、解决问题的能力；此外，每章的习题给出了部分答案，方便学生自学。鉴于本书公式的数学推导较多，我们在书后附录中添加了相关的数

学知识，有助于学生的学习和知识的理解。

本书是由东北农业大学、黑龙江八一农垦大学、安徽农业大学、湖南农业大学、甘肃农业大学和山西农业大学的 12 位教师共同编写。东北农业大学叶非、李颖娇、杨海燕和刘玉琛编写绪论，第一、二、三、四章和网络导航；湖南农业大学王辉宪、姜晖霞和山西农业大学王清华编写第五、六章；安徽农业大学张鑫和田超编写第七、八章；甘肃农业大学赵军编写第九章；黑龙江八一农垦大学阮长青和孙清瑞编写第十、十一章。教材的初稿经主编、副主编审阅、修改，中国农业大学杜凤沛教授和华中农业大学郑新生教授仔细审校全稿，最后由叶非教授定稿。

限于编者的水平，书中错误或不妥之处，恳切希望同行和读者批评和指正。

编 者

2009 年 1 月

第一版编者名单

主 编 叶 非

副主编 张 鑫 阮长青 王辉宪 赵 军
李颖娇

参 编 (按姓氏笔画排序)

田 超 刘玉琛 杨海燕 张 平
姜晖霞

主 审 杜凤沛

第一版前言

本书是经全国高等农业院校教学指导委员会审定的全国高等农业院校“十五”规划教材，适用于生命科学、食品科学、资源与环境、土壤化学等专业，也可供林业、医学、轻工业、师范等院校使用。

全书分为化学热力学、化学动力学、电化学、表面化学和胶体化学五篇，共12章。本教材既注重基本理论，又反映化学学科现代发展水平，展现农业科学、生命科学的发展与物理化学的联系。本书在编写过程中力求体现传授知识、培养能力及提高素质的统一。首先，在教材框架的构建、教学内容的组织方面，力求在满足农业院校教学要求的基础上，充分考虑当前物理化学学科发展的新动向，以及一些基础理论在相关授课专业中的应用进展，加强了化学动力学、表面化学、胶体化学部分的内容。其次，在系统阐述物理化学基本概念、基本理论时，力求体现科学性、严谨性，及时根据IUPAC的建议及GB，ISO中的规定进行更新。第三，尽量选编最基本的原理理论及必要的公式推导及证明，使教材精炼紧凑。此外，在编写过程中注意思想方法和逻辑推理的渗透，培养学生科学的思维方式。全书计量单位采用SI单位制。

本书在各篇的引言部分介绍了该篇的主要内容，篇内各章之间的内在联系；章节前列出了学习的基本要求；例题和习题的选择，一方面力求新，另一方面注重启发性，同时注重综合性习题的选编，以提高学生分析问题、解决问题的能力；此外，每章的习题给出了

部分答案，方便学生的自学。鉴于本书公式的数学推导较多，我们在书后附录中添加了相关的数学知识，以助于学生的学习和知识的理解。

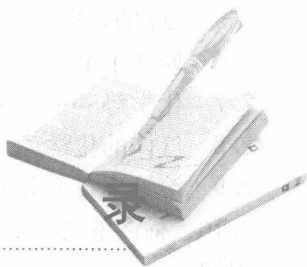
本书是由东北农业大学、黑龙江八一农垦大学、安徽农业大学、湖南农业大学和甘肃农业大学的十一位教师共同编写，东北农业大学叶非担任主编。参加编写的有东北农业大学叶非、李颖娇、杨海燕、刘玉琛（绪论、第一篇、网络导航、附录）；湖南农业大学王辉宪、姜晖霞（第二篇）；安徽农业大学张鑫、田超（第三篇）；甘肃农业大学赵军（第四篇）；黑龙江八一农垦大学阮长青、张平（第五篇）；本书中例题和习题的演算得到东北农业大学张豪、刘春红、冯时的帮助。教材的初稿经主编、副主编审阅、修改，中国农业大学杜凤沛博士仔细审校全稿，最后由叶非教授定稿。

在本次编写过程中，我们尽了自己的最大努力，但限于水平，书中一定还会有错误或不当之处。我们恳切希望使用本书的同行和读者批评、指正。

编 者

2004年4月

目



第二版前言
第一版前言

0 绪论	1
0.1 物理化学的主要任务	1
0.2 物理化学发展简史	2
0.3 物理化学在农业科学和生命科学中的应用	3
0.4 物理化学课程的学习方法	4

第一篇 化学热力学

1 热力学第一定律	7
1.1 热力学第一定律	7
1.2 功与过程	11
1.3 热与过程	14
1.4 理想气体的热力学	16
1.5 化学反应热	19
习题	27
2 热力学第二定律	30
2.1 自发过程与热力学第二定律	30
2.2 熵增加原理与熵变计算	31
2.3 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能	42
2.4 吉布斯自由能与温度、压力的关系	44

2.5	ΔG 的计算	46
2.6	偏摩尔量	49
2.7	化学势	51
2.8	气体的化学势	54
2.9	溶液中各组分的化学势	55
2.10	稀溶液的依数性	61
	习题	65
3	相平衡	70
3.1	相律	70
3.2	单组分体系	74
3.3	二组分双液体系	77
	习题	83
4	化学平衡	85
4.1	化学反应的方向和限度	85
4.2	化学反应等温式与标准平衡常数	88
4.3	标准平衡常数的测定与计算	92
4.4	温度对化学平衡的影响	94
	习题	96

第二篇 化学动力学

5	化学动力学基础	101
5.1	基本概念	101
5.2	具有简单级数的反应	105
5.3	温度对反应速率的影响	114
5.4	几种典型的复杂反应	118
5.5	化学反应速率理论	125
5.6	光化学反应	134
	习题	141
6	催化反应动力学	145
6.1	催化剂和催化作用	145
6.2	均相催化与多相催化	147

6.3 酶催化反应动力学	153
习题	158

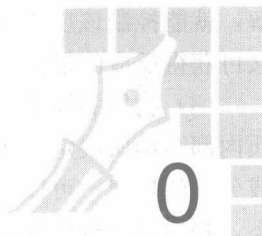
第三篇 电 化 学

7 电解质溶液	163
7.1 离子的电迁移	163
7.2 溶液的电导	166
7.3 电导测定及其应用	171
7.4 电解质溶液的活度	174
7.5 强电解质溶液理论	176
习题	180
8 可逆电池与不可逆电池	183
8.1 可逆电池	183
8.2 电极电势	189
8.3 可逆电池热力学	193
8.4 浓差电池	197
8.5 电池电动势测定的应用	199
8.6 生物电化学	206
8.7 分解电压与极化现象	209
8.8 金属腐蚀与防护	213
8.9 化学电源	215
习题	218

第四篇 表面与胶体化学

9 表面现象	223
9.1 比表面吉布斯自由能和表面张力	224
9.2 弯曲液面的表面现象	227
9.3 溶液的表面吸附	231
9.4 表面活性物质	235
9.5 液—固界面的润湿作用	236
9.6 固体表面对气体的吸附	238

9.7 固体在溶液中的吸附	244
习题	247
10 溶胶	251
10.1 分散体系	251
10.2 溶胶的制备与净化	253
10.3 溶胶的动力学性质	255
10.4 溶胶的光学性质	257
10.5 溶胶的电学性质	258
10.6 溶胶的流变性质	262
10.7 溶胶的稳定性与聚沉	264
10.8 乳状液与泡沫	267
习题	276
11 高分子化合物溶液与凝胶	278
11.1 高分子化合物的平均相对分子质量	279
11.2 高分子溶液的性质	282
11.3 高分子电解质溶液	292
11.4 高分子对溶胶的稳定与絮凝作用	298
11.5 凝胶	301
习题	309
网络导航	311
附录	316
附录 I 常用的数学公式	316
附录 II 国际单位制	317
附录 III 一些物理和化学基本常量	318
附录 IV 298.15 K, $p^{\ominus}=10^5$ Pa 下一些物质的热力学函数	319
附录 V 298.15 K, $p^{\ominus}=10^5$ Pa 下一些有机化合物的标准 摩尔燃烧焓	322
附录 VI 标准电极电势 E^{\ominus} (298.15 K)	322
主要参考文献	325



绪 论

任何化学反应总是与各种物理变化相联系。例如化学变化中常伴随着温度、体积、浓度、颜色等物理性质的改变，以及产生相变化、光效应、电效应等。同时，温度、压力、浓度的变化，光的照射，电磁场等物理因素的作用也可能引起化学变化或者影响化学变化的进行。鉴于物理现象和化学现象之间的联系，人们开始应用物理学的原理和实验方法来研究化学运动中的本质规律，逐渐形成了化学的一个分支——物理化学。所以，物理化学就是从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手，从而找出化学运动中最具有普遍性的基本规律的一门学科。

0.1 物理化学的主要任务

物理化学又称为理论化学，其研究目的是解决生产实际和科学实验向化学提出的理论问题，从而使化学能更好地为生产实践服务。物理化学的主要任务是解决以下三个方面的问题：

(1) 化学反应的方向和限度问题 在指定的条件下，研究一个化学反应能否自动发生；如果能发生向什么方向进行；进行到什么程度为止（即平衡位置在哪）；最大理论产量可达多少；反应进行时的能量变化究竟是多少；外界条件的改变对反应的方向和限度有什么影响。这些问题属于化学热力学的研究范畴。热力学对科学研究和工业生产很有指导意义，被热力学确定为无法发生的反应，就不必进行无谓的试探。

(2) 化学反应的速率和机理问题 研究化学反应的速率有多快；反应究竟是如何进行的（即机理问题）；浓度、温度、催化剂等外界条件对反应速率有何影响；怎样才能有效地控制化学反应的速率，抑制副反应的发生等，这些问题属于动力学的研究范畴。人们若能对化工生产中的化学反应速率有确切的了

解,就能控制该反应在最理想的速率下进行,这样既能保证最大程度的安全,又可获得反应的最高产率。

(3) 物质的性质与其结构之间的关系问题 由于物质的性质本质上是由物质内部结构所决定,所以深入了解物质的微观内部结构,研究原子在空间组合成分子的规律,可以理解化学变化的内因,而且可以预见在适当的外因作用下,物质的结构将发生什么样的变化。这属于物理化学的又一个分支——物质结构所研究的问题。

物理化学的研究成果,指导了现代化学工业以及其他许多重要化学工业生产过程的建立,是实现新的工艺过程和改进旧的工艺过程的理论基础。化学中的其他学科(如无机化学、分析化学、有机化学等)各有自己特殊的研究对象,而物理化学则着重研究更具有普遍性的、更本质的化学运动的内在规律性。因此,物理化学作为化学学科的理论基础,与无机化学、分析化学、有机化学等学科的关系是非常密切的。

0.2 物理化学发展简史

物理化学的发展大致可分为三个阶段:

(1) 从1887年德文《物理化学杂志》创刊到20世纪20年代,以化学热力学理论的成熟和宏观化学反应速率理论的建立为特征,这一时期主要借助于物理学中的力学、热学及气体分子运动论来解决化学平衡和化学反应速率问题。

(2) 20世纪20年代至60年代,随着物理学中原子结构理论的创立、X射线的发现以及量子力学的创立,尤其是1927年海特勒和伦敦用量子力学处理氢分子问题,开创了物理化学进入物质微观结构及基元反应速率理论的探索阶段。在这一阶段相继提出了化学键理论、化合物的微观结构、电解质与非电解质溶液的微观结构模型、燃烧爆炸的链反应机理及一些催化反应机理、电极极化过程的超电势理论等,这些理论进一步奠定和充实了物理化学的理论基础。

(3) 从20世纪60年代至今,随着计算机、波谱仪器、扫描隧道显微镜、原子力显微镜、电子技术、激光技术等先进仪器和技术的不断更新和发展,极大地促进了物理化学向纵深发展,研究工作由分子的稳态、基态向瞬态、激发态发展,由单一分子结构向分子间的相互作用细节发展,由体相向界面相发展,由化学体系扩展到生物化学体系及远离平衡态的耗散结构等。研究工作进入到分子水平,使物理化学学科迈上了一个新台阶。

中国物理化学的发展历史，以 1949 年中华人民共和国成立为界，大致可以分为两个阶段。在 20 世纪 30~40 年代，尽管当时物质条件薄弱，但老一辈物理化学家不仅在化学热力学、电化学、胶体和表面化学、分子光谱学、X 射线结晶学、量子化学等方面做出了相当的成绩，而且培养了许多物理化学方面的人才。

1949 年以后，经过几十年的努力，在各个高等学校设置物理化学教研室进行人才培养的同时，还在中国科学院各有关研究所和各重点高等学校建立了物理化学研究室，在结构化学、量子化学、催化、电化学、分子反应动力学等方面取得了可喜的成绩。

物理化学的形成得力于数学、物理学的基本理论和技术，或者说物理化学是数学、物理学与化学的交叉所产生的学科，同时，物理化学的发展必然推动物理学和数学的发展，丰富它们的内涵，使物理学中的相关理论内容更丰富、应用更广泛。

0.3 物理化学在农业科学和生命科学中的应用

物理化学是一门基础学科，具有基础性、理论性、先导性和综合性的特点，在生物化学、土壤化学、食品化学、环境化学、农药学、动物医学等许多领域中起着重要的作用。

农业生产中的植物营养、土壤化学中用到的水势等是从化学势的概念发展而来的；植物体内色素、酶、核酸、异黄酮等物质的提取过程中涉及相平衡的知识；酶催化动力学、土壤体系的吸附—解吸动力学、农药降解动力学、食品保鲜、污染物在环境中的运动迁移等研究更是直接采用了物理化学的理论和方法。

物理化学是生命科学赖以发展的理论基础。例如，生物体内物质与能量的吸收和代谢遵守热力学基本原理；非平衡态热力学的建立为说明生物进化和生命体的变化提供了理论基础；肌肉活动、心脏压缩、肾脏做渗透功，其能量转换都符合能量守恒定律；化学动力学原理应用于生物体系可阐明酶催化作用的机理；电化学原理有助于了解生物呼吸链的电子转移过程及生物膜电势；表面与胶体化学知识可用于研究生物膜的性质和结构，以及生物体内物质、能量和信息的传递。

物理化学的实验方法对于生命科学的发展也是十分重要的。目前对生命现象的研究已推进到分子水平，从细胞中分离、提纯生物大分子，测定它们的摩尔质量和结构都要应用一系列物理化学实验方法，如选择吸附、排阻层析、电