



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物理化学简明教程

(第四版)

■ 印永嘉 奚正楷 张树永 等编



高等教育出版社
Higher Education Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物理化学简明教程

(第四版)

印永嘉 奚正楷 张树永 等编

高等教育出版社

内容提要

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书是在第三版的基础上，根据教育部2004年10月发布的《普通高等学校本科化学专业规范》中对物理化学课程教学的基本要求及实际教学使用情况修订的。本书基本保持了原有的框架、风格和“简明”特色，在内容上作了适当的更新和调整，着重阐述物理化学基本原理和方法，同时以“开窗口”的方法适当增加了一些学科发展中有重大应用前景的新内容，但不片面追求“高、深、新”。全书内容包括：热力学第一定律、热力学第二定律、化学势、化学平衡、多相平衡、统计热力学初步、电化学、表面现象与分散系统、化学动力学基本原理、复合反应动力学共十章。书中编入了较多的例题和习题，题末附有答案。

本书可作为综合大学、高等师范院校化学类专业物理化学课程的教材，也可供其他相关专业学生学习物理化学时参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学简明教程 / 印永嘉等编. —4 版. —北京：高等
教育出版社，2007. 8

ISBN 978 - 7 - 04 - 021935 - 7

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

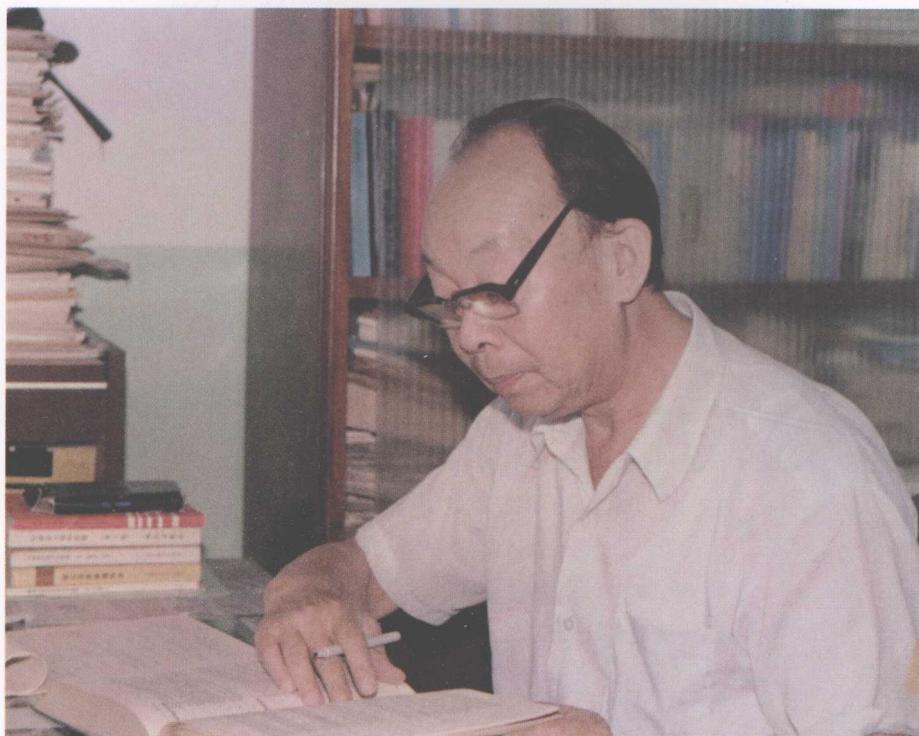
中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 089291 号

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	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landraco.com
印 刷	北京奥鑫印刷厂		http://www.landraco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	版 次	1965 年 12 月第 1 版
印 张	28.25		2007 年 8 月第 4 版
字 数	530 000	印 次	2007 年 8 月第 1 次印刷
插 页	1	定 价	29.70 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 21935 - 00



印永嘉 教授

印永嘉，江苏常州人，1931年9月生，中共党员，山东大学教授。1952年毕业于上海交通大学化学系，随后一直在山东大学任教，历任物理化学教研室主任、化学系主任、化学学院院长等职，长期从事物理化学教学、教学研究和激光化学生研工作。1980年以后，曾先后被国家教委等聘为高等学校理科化学教材编审委员会委员、高等学校理科化学教学指导委员会委员、《化学物理学报》编委等。

第四版前言

印永嘉编《物理化学简明教程》1965年问世，中间经过两次修订，前后历时40余年，至今仍有许多院校化学类及相关专业继续用作基本教材，总印数已超过70万册，是国内最有影响和最受师生欢迎的物理化学教材之一。由于科学技术的发展和我国高等学校教学改革的深入进行，再次修订是非常必要的。为了做好修订，我们走访了长期使用本教材的部分教师，同时邀请国内长期从事物理化学课程教学的部分教师召开“修订研讨会”，出席会议的有姚天扬教授（南京大学），高盘良教授（北京大学），朱志昂教授（南开大学），陆靖教授（复旦大学），万洪文教授（华中师范大学）等。综合大家的意见，确定如下原则：

- (1) 修订后继续保持“简明”特色，即保持原书内容简明，概念清晰，推理严谨，文字流畅的风格；
- (2) 根据教育部化学教学指导委员会制定的《化学专业教学基本内容》的要求，主要阐明物理化学的基本原理和方法，不片面追求“高、深、新”；
- (3) 适当减少化学热力学和统计热力学部分篇幅，以“开窗口”的方式适当增加一些学科发展的新内容，特别是有重大应用前景的新内容，以便拓宽学生的知识面；
- (4) 按照最新国家标准的要求，进一步规范全书的单位、符号、术语和标准。

依照上述原则，本次修订增加的内容主要有：标准态（第一章）、非平衡态热力学简介（第二章）、pH - 电势图、锂离子电池（第七章）、LB膜、微乳技术制备纳米粒子和高分子溶液（第八章），化学动力学研究简史（第九章）、分子反应动力学的研究技术简介（第十章）等；删减或简化的内容主要有：盖斯定律（第一章）、判断过程方向及平衡条件的总结（第二章）、平衡混合物组成的计算示例（第四章）、理想气体反应的平衡常数（第六章）、溶胶的光学及力学性质（第八章）等。第三章化学势，由于国家标准的原因，作了较多的改写。其余部分均有不同程度

第四版前言

的简化。各章的例题、习题和思考题亦作了相应的调整。增加的新内容随后附了部分参考文献供读者查阅。随着高等学校教学改革的深入,各院校、各专业物理化学课程授课学时数不尽相同,书中带“*”号的部分可依据学时多少选用,若不讲也能符合《化学专业教学基本内容》的要求。

参与修订的几位老师都想尽可能兑现上述原则,但效果如何,还有待出版后经受使用实践的检验。

承担修订任务的有山东大学张忠诚(第一、三、五章及附录)、苑世领(第六章)、张树永(第七、九、十章)和济南大学奚正楷(第二、四、八章),全书由奚正楷教授统稿,最后由山东大学印永嘉教授审定。本次修订得到高等教育出版社和山东大学校院两级领导的高度重视和大力支持。修订过程中得到山东大学和济南大学多位老师的帮助,更得到物化界多位同仁的关爱、指导和帮助,借此一并致谢。期望各位同仁和读者今后能够继续关爱本书,并给予指导和帮助。

编 者

2007年2月济南

第三版前言

本书自 1965 年出版上册以来,下册直到 1979 年将原稿重新修改后方才出版,在 1985 年又根据当时的情况对上册进行了修订,方能勉强配套使用。这次修订是根据理科高等学校化学教材编审委员会物理化学编审小组 1987 年广州会议和 1988 年济南会议精神进行的。在上述两次会议上,编委们讨论本书的修订方针时,一致的意见是“一定要保持简明的特色”,对书中一些不够简明之处提出了中肯的意见,并提出不要受教学大纲的束缚,更不要追求内容的新、高、深,而要面向更广大的读者,使本书能适应多种学校参考使用。

根据上述精神,这次修订是上、下册同时进行,合并成一册。在绪论中撤消了“气体”部分,增写了“物理化学学习方法”一节;对原书修订版中热力学第二定律部分,分散改写为热力学第二定律、化学势两章;对化学平衡这一章则突出了用热力学方法的处理;对统计热力学这一章作了较大的删减,只重点介绍了基本概念和配分函数的求算;对动力学部分考虑到是目前物理化学中迅猛发展的一分支,将其分为“化学动力学基本原理”和“复合反应动力学”两章,原书中“催化作用原理”一章删减改写为一节,增写了“光化学概要”一节;其他各章亦均作了一定的精简。全书所有物理量的符号和单位一律采用我国国家标准局 1986-05-19 发布的《国家标准》即国际单位制(SI)。名称则尽可能与全国自然科学名词审定委员会所公布的《化学名词》一致。

这次修订是由印永嘉、奚正楷(山东大学)和李大珍(北京师范大学)合作进行的。参加本书审稿工作的有:杨文治教授(北京大学)、傅献彩教授、沈文霞教授(南京大学)、邓景发教授(复旦大学)、屈松生教授(武汉大学)、苏文煅副教授(厦门大学)、金世勋教授(河北师范大学)。本书中例题和习题中的单位换算和大量的抄写工作,得到王雪琳同志和山东大学物理化学教研室一些同志的帮助,在此一并向他们表示谢意。

本书自初版以来,即受到不少教师和广大读者的关怀,历年来他们

第三版前言

对本书提出不少建设性意见，编者对他们表示衷心的感谢，希望广大使用本书的读者能继续提出意见。

编 者

1990年9月

目 录

绪论	1
§ 0.1 物理化学的研究对象及其重要意义	1
§ 0.2 物理化学的研究方法	2
§ 0.3 学习物理化学的方法	3
 第一章 热力学第一定律	6
(一) 热力学概论	6
§ 1.1 热力学的研究对象	6
§ 1.2 几个基本概念	7
(二) 热力学第一定律	9
§ 1.3 能量守恒——热力学第一定律	9
§ 1.4 体积功	13
§ 1.5 定容及定压下的热	18
§ 1.6 理想气体的热力学能和焓	19
§ 1.7 热容	22
§ 1.8 理想气体的绝热过程	26
§ 1.9 实际气体的节流膨胀	30
(三) 热化学	33
§ 1.10 化学反应的热效应	33
§ 1.11 生成焓及燃烧焓	38
§ 1.12 反应焓与温度的关系——基尔霍夫方程	42
思考题	47
 第二章 热力学第二定律	49
§ 2.1 自发过程的共同特征	49
§ 2.2 热力学第二定律的经典表述	51

目 录

§ 2.3 卡诺循环与卡诺定理	52
§ 2.4 熵的概念	56
§ 2.5 熵变的计算及其应用	60
§ 2.6 熵的物理意义及规定熵的计算	66
§ 2.7 亥姆霍兹函数与吉布斯函数	69
§ 2.8 热力学函数的一些重要关系式	72
§ 2.9 ΔG 的计算	76
* § 2.10 非平衡态热力学简介	82
思考题	85

第三章 化学势 88

§ 3.1 偏摩尔量	88
§ 3.2 化学势	91
§ 3.3 气体物质的化学势	93
§ 3.4 理想液态混合物中物质的化学势	95
§ 3.5 理想稀溶液中物质的化学势	98
§ 3.6 不挥发性溶质理想稀溶液的依数性	101
§ 3.7 非理想多组分系统中物质的化学势	107
思考题	110

第四章 化学平衡 112

§ 4.1 化学反应的方向和限度	112
§ 4.2 反应的标准吉布斯函数变化	116
§ 4.3 平衡常数的各种表示法	121
§ 4.4 平衡常数的实验测定	127
§ 4.5 温度对平衡常数的影响	130
§ 4.6 其他因素对化学平衡的影响	136
思考题	140

第五章 多相平衡 142

§ 5.1 相律	142
(一) 单组分系统	147
§ 5.2 克劳修斯 - 克拉佩龙方程	148
§ 5.3 水的相图	151
(二) 二组分系统	153

§ 5.4 完全互溶的双液系统	154
* § 5.5 部分互溶的双液系统	162
* § 5.6 完全不互溶的双液系统	164
§ 5.7 简单低共熔混合物的固 - 液系统	166
§ 5.8 有化合物生成的固 - 液系统	172
* § 5.9 有固溶体生成的固 - 液系统	177
(三) 三组分系统	183
§ 5.10 三角坐标图组成表示法	184
* § 5.11 二盐一水系统	185
* § 5.12 部分互溶的三组分系统	188
思考题	189
 第六章 统计热力学初步	192
§ 6.1 引言	192
§ 6.2 玻耳兹曼分布	195
§ 6.3 分子配分函数	198
§ 6.4 分子配分函数的求算及应用	203
思考题	213
 第七章 电化学	214
(一) 电解质溶液	214
§ 7.1 离子的迁移	214
§ 7.2 电解质溶液的电导	219
§ 7.3 电导测定的应用示例	225
§ 7.4 强电解质的活度和活度系数	228
* § 7.5 强电解质溶液理论简介	231
(二) 可逆电池电动势	234
§ 7.6 可逆电池	234
§ 7.7 可逆电池热力学	242
§ 7.8 电极电势	249
§ 7.9 由电极电势计算电池电动势	255
§ 7.10 电极电势及电池电动势的应用	259
(三) 不可逆电极过程	266
§ 7.11 电极的极化	266
§ 7.12 电解时的电极反应	271

目 录

§ 7.13 金属的腐蚀与防护	275
*§ 7.14 化学电源简介	278
思考题	281
第八章 表面现象与分散系统	284
(一) 表面现象	284
§ 8.1 表面吉布斯函数与表面张力	284
§ 8.2 纯液体的表面现象	287
§ 8.3 气体在固体表面上的吸附	292
§ 8.4 溶液的表面吸附	301
§ 8.5 表面活性剂及其作用	306
(二) 分散系统	311
§ 8.6 分散系统的分类	311
§ 8.7 溶胶的光学及力学性质	312
§ 8.8 溶胶的电性质	314
§ 8.9 溶胶的聚沉和絮凝	317
§ 8.10 溶胶的制备与净化	320
*§ 8.11 高分子溶液	322
思考题	325
第九章 化学动力学基本原理	327
§ 9.1 引言	327
§ 9.2 反应速率和速率方程	330
§ 9.3 简单级数反应的动力学规律	334
§ 9.4 反应级数的测定	341
§ 9.5 温度对反应速率的影响	348
§ 9.6 双分子反应的简单碰撞理论	357
§ 9.7 基元反应的过渡态理论大意	362
*§ 9.8 单分子反应理论简介	368
思考题	370
第十章 复合反应动力学	371
§ 10.1 典型复合反应动力学	371
§ 10.2 复合反应近似处理方法	381
§ 10.3 链反应	383

* § 10.4 反应机理的探索和确定示例	392
§ 10.5 催化反应	397
§ 10.6 光化学概要	408
* § 10.7 快速反应与分子反应动力学研究方法简介	412
思考题	417
 附录	419
I. 某些单质、化合物的摩尔热容、标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数 及标准摩尔熵	419
II. 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(298K)	433
III. 不同能量单位的换算关系	433
IV. 元素的相对原子质量表	434
V. 常用数学公式	436
VI. 常见物理和化学常数	438

学式由学出时，支食，
，是式由本学称叫气主升风。遇同亲关的同本科都其已领者闻味（E）
升幅，盛高幅吸）谁野来非本具峰谷其领者闻味（E）
，主要的激出领者闻味不
如合合，再联植讲起领者闻味进领者闻味。株林苗（领者闻味，领者闻味，且高幅，盛
学出时，学出时，要伐民；早封味素类其时中茎枝株林苗的领者闻味入
取，株林苗的领者闻味回变。株林苗内领者闻味，领者闻味；领者闻味本的学大类



绪 论

§ 0.1 物理化学的研究对象及其重要意义

任何一个化学反应总是与各种物理过程相联系着的。例如，发生一个化学反应时，总是有热量的吸收或放出；蓄电池中电极和溶液之间进行的化学反应是电流产生的原因；光照射照相底片所引起的化学反应可使图像显示出来；双原子分子中两个原子之间的振动强度增加将减弱原子间的键力，当振动强度超过一定的界限时，此分子就分解——亦即发生化学反应；两种物质之间的化学反应，一定要经过两种物质的分子之间的碰撞方能发生；……这样的例子还可举出很多。这一切均说明物理现象和化学现象总是紧密地联系着的。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。

物理化学又称为理论化学。研究物理化学的目的，是为了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际服务。那么生产实际和科学实验不断地向化学提出了哪些理论问题呢？大体说来，主要有以下三个方面的问题：

(1) 化学反应的方向和限度问题。在指定的条件下一个化学反应能否进行，向什么方向进行，进行到什么程度为止，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(即平衡的位置)有什么影响等等。这些问题的研究，属于物理化学的一个分支，叫做化学热力学。

(2) 化学反应的速率和机理问题。一化学反应的速率有多快，反应究竟是如何进行的(即反应的机理)，外界条件(如浓度、温度、催化剂等)对反应速率有何影响，如何能控制反应进行的速率。这些问题的研究，属于物理化学的另一个

分支,叫做化学动力学。

(3) 物质的性质与其结构之间的关系问题。现代生产和科学技术的发展,不断向化学提出新的要求,要求化学能提供各种具有特殊性能(如耐高温、耐低温、耐高压、耐腐蚀、耐辐射等)的材料。如何能够根据物质结构的知识,在合成人们所需性能的新材料过程中提供线索和指导;另外要了解化学热力学和化学动力学的本质问题,亦必须了解物质内部的结构。这些问题的研究,是属于物理化学的又一个分支,叫做结构化学。

显然,上述这些问题的研究和解决具有重要的意义,它是新工艺过程的建立和旧工艺过程的改进的定量基础。虽然没有一个工厂是物理化学工厂,但任何一个工厂需要用物理化学去解决的问题却俯拾皆是。物理化学的研究成果,对现代基本化学工业如接触法制备硫酸、氨的合成和氧化以及其他许多重要化学工业的整个生产过程的建立,起了至关重要的作用。在基本有机合成工业、石油化学工业、化学纤维工业、合成橡胶工业及其他国民经济部门(如冶金工业、建筑材料工业,以及农业和制药工业等)中,物理化学研究的重要性都是不言而喻的。

物理化学与化学中的其他学科(如无机化学、分析化学、有机化学等)之间有着密切的联系,无机化学、分析化学、有机化学等各有自己特殊的研究对象,但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。物理化学所研究的基本问题亦正是其他化学学科最关心的问题。现代无机化学、分析化学和有机化学在解决具体问题时,很大程度上常常需要应用物理化学的规律和方法,因此,物理化学与无机化学、分析化学、有机化学等学科的关系是十分密切的,并相互交叉融合,形成了诸如无机物理化学、有机物理化学、高分子物理化学、生物物理化学、材料物理化学等新兴交叉学科。

但亦应指出,生产实际问题往往是比较复杂的,一个问题的解决,往往需综合运用物理的、化学的及其他学科的各项成就,过分渲染物理化学重要性的做法亦是片面的。

§ 0.2 物理化学的研究方法

物理化学既然是自然科学中一个独立的分支,那么一般的科学方法对物理化学当然也是完全适用的。物理化学的发展历史证明,物理化学的发展是完全符合“实践—理论—实践”的过程的。

科学的研究方法,首先是观察客观现象,或者是在一定条件下重现自然现象(做实验),从大量的科学实验事实和生产实践的知识,总结出它的规律性,以一定的形式表达出来,这就是定律。这种定律还只是客观事物规律性的描述,这时还不能了解这种规律性的本质和内在原因。为了解释这种定律的内在原因,就

需要根据已知的实验事实和实际知识,通过思维,提出假说,来说明这种规律性存在的原因;根据假说作逻辑性的推理,还可预测客观事物新的现象和规律,如果这种预测能为多方面的实践所证实,则这种假说就成为理论或学说。但随着人们实践范围的扩大以及人们认识客观世界工具的改进(即实验技术的改进),又会不断提出新的问题和观察到新的现象,当新的事实与旧理论发生矛盾,不能为旧理论所解释时,则必须对旧理论加以修正,甚至抛弃旧理论而建立新的理论。这样,人们对客观世界的认识又深入一步。应着重指出,在整个认识过程中,实践是第一位的,辩证唯物论的认识论从来就强调理论对于实践的依赖关系,理论的基础是实践,又转过来为实践服务。因此,在物理化学的研究中,应当充分重视实验的重要性。

物理化学的研究方法,除必须遵循一般的科学方法以外,由于研究对象的特殊性,还有其特殊的研究方法。对物理化学规律的理论上的理解是建立在理论物理方法的基础上的,这些方法是热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。在本课程中主要是应用热力学的方法,对统计力学方法亦做一些初步的介绍,至于量子力学方法则在结构化学这一课程中作介绍。

关于物理化学实验方面的研究,除经典的方法如研究反应随时间进行的规律、研究化学平衡的规律以及各种宏观物理化学常数、微观参数和结构的测定以外,值得注意的是近一二十年以来,物理化学的实验研究手段有了飞速的发展。例如,已有可能对微量热效应进行直接测量,有可能对物质的空间结构进行确定,已有可能对 10^{-15} s 范围内的快速过程进行研究,有可能对量子态之间的能量转移过程进行研究以及超精细光谱的研究……,而且计算机和电子技术的应用日益普遍。随着现代物理化学实验手段的发展,各种新的物理化学分支学科纷纷出现。本课程作为化学类专业的一门基础课,当然不可能对这些新发展一一介绍,但在学习本课程及其他课程的基础上,注意了解物理化学发展的新动态则是十分必要的。总之,科学发展到今天,理论和实验的关系已越来越密切,任何缺乏理论观点指导的实验研究必然是盲目的研究,而更多的是许多新的实验现象期待着新的理论来解释,因此,那种认为物理化学是理论性学科,因而轻视实验研究的任何倾向都是非常有害的。

§ 0.3 学习物理化学的方法

有人说当前是“知识爆炸”的时代,这种说法是否科学姑且不论,但是各种科学知识以惊人的速度在飞速增长却是无可辩驳的事实。因此,不论是从事教育工作的老师还是以学习为主的学生都必须非常重视这样一个问题,即不仅要通过每门课程获取一定的知识,更重要的是如何培养获取知识的能力。这种能力的培养不可能通过某一课程的学习就能培养出来,而是要通过各门课程和各

个教学环节逐步培养而形成一种综合性的能力。化学类专业的学生就是要培养解决化学学科中有关问题的能力。物理化学是化学类专业的一门重要基础课,通过学习物理化学课程,我们认为应当培养一种理论思维的能力,或者说是用物理化学的观点和方法来看待化学中一切问题的能力;亦就是说要用热力学观点分析其有无可能,用动力学观点分析其能否实现,用分子和原子内部结构的观点分析其内在原因;这种能力的培养只有通过物理化学(包括结构化学)课程的学习才能培养,是其他课程所不能替代的。

因此,如何学好物理化学这门课程,除了一般学习中行之有效的方法如要进行预习,抓住重点和善于及时总结……以外,针对物理化学课程的特点,提出以下几点供参考。

(1) 要注意逻辑推理的思维方法。任何逻辑推理方法,最重要的是前提,推理的结论正确与否,实际上已包含在前提之中,在物理化学中逻辑推理的前提就是基本原理、基本概念和基本假设。例如,热力学中热力学能和熵作为一状态函数存在是由热力学第一定律和第二定律这种基本原理推理而得的,然后导出第一定律和第二定律的数学表达式,由此出发而得到一系列很有用处的结论。这种方法在物理化学中比比皆是,而且在推理过程中很讲究思维的严密性,所得到的结论都有一定的适用条件,这些适用条件是在推理的过程中自然形成的。这种逻辑思维方法如果能在学习物理化学过程中仔细领会并学到手,养成一种习惯,则将受用无穷。

(2) 必须注意要自己动手推导公式。在物理化学课程中所遇到的公式是比较多的,而且每个公式都有其适用条件,有的公式的适用条件多达四五条甚至七八条,如果要求记住那么多公式的同时还要记住它的适用条件,这是很困难甚至可以说是不可能的;只要有一个条件没有考虑到就会犯错误,就可以使你的计算结果全部失败,这是非常令人烦恼的,这亦往往是使人感到物理化学难学的重要原因。解决这个困扰人的难题的有效方法就是必须自己学会推导公式,实际上只要记住几个基本定义和几个基本公式,其他一切公式均可由此导出,而且在推导公式的过程中每一步所需增加的适用条件自然就产生了,最终所得到的公式有什么限制和适用条件就很明确,根本不需要去死记硬背。在学习物理化学的过程中,经常会遇到这种情况,看看书中的内容都懂,可是合上书本却感到茫然和无从下手,原因就在于此。当然在推导公式的过程中必须要熟悉某些数学知识,但是亦要防止另一种倾向,热衷于数学推导而忽视了推导公式的目的及其所得结论的物理意义。但无论如何只要掌握了自行推导公式的方法,许多问题就可以迎刃而解,就会感到物理化学并不那么难学,而对培养自己的思维能力却有帮助。

(3) 重视多做习题。学习物理化学的目的在于要运用它,而做习题是将所