



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物 理 化 学

(第三版修订版)

董元彦 路福绥 唐树戈 主编



科学出版社
www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物 理 化 学

(第三版修订版)

董元彦 路福绥 唐树戈 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。内容包括化学热力学、电化学、化学动力学、表面物理化学、胶体化学、结构化学等共 12 章。根据学科的发展和 21 世纪教学改革的要求,适当强化了化学动力学、表面化学与胶体化学的内容,简单介绍结构化学、光谱学的相关知识。全书内容分为三个层次,第一层次是教学基本要求的内容;第二层次是深入提高的内容,用星号标出,供教学选用;第三层次是拓宽知识面的内容,用小字印刷,供学生阅读参考。本书每章后还附有英文小结及部分英文习题,供双语教学使用。

本书的主要阅读对象是土壤及植物营养、环境资源、食品科学、生命科学、农药、植物保护、生理生化、畜牧兽医等专业的本科生,也可供生物、林业、医学、轻工等专业的本科生或部分专业的研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/董元彦,路福绥,唐树戈主编. —3 版(修订本). —北京:科学出版社,2008

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-020574-2

I. 物… II. ①董…②路…③唐… 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(2008)第 002638 号

责任编辑:杨向萍 杨淑兰 丁 里 / 责任校对:刘小梅

责任印制:张克忠 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京智力达印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1998 年 7 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2001 年 7 月第 二 版 印张: 23 1/2

2004 年 7 月第 三 版 字数: 452 000

2008 年 1 月第三版修订版 2008 年 1 月第 16 次印刷

印数: 74 001—78 000

定价: 28.00 元 (含光盘)

(如有印装质量问题, 我社负责调换<新伟>)



科学出版社 高等教育出版中心

教学支持说明

科学出版社高等教育出版中心为了对教师的教学提供支持,特对教师免费提供本教材的电子课件,以方便教师教学。

获取电子课件的教师需要填写如下情况的调查表,以确保本电子课件仅为任课教师获得,并保证只能用于教学,不得复制传播用于商业用途。否则,科学出版社保留诉诸法律的权利。

地址:北京市东黄城根北街16号,100717

科学出版社 高等教育出版中心 化学与资源环境分社 杨向萍(收)

电话:010-64015208

传真:010-64033787

(登陆科学出版社网站: www.sciencep.com “教材天地”栏目可下载本表。)

请将本证明签字盖章后,传真或者邮寄到本社,我们确认销售记录后立即赠送。

如果您对本书有任何意见和建议,也欢迎您告诉我们。意见经采纳,我们将赠送书目,教师可以免费赠书一本。

证 明

兹证明_____大学_____学院/_____系
第_____学年□上/□下学期开设的课程,采用科学出版社出版的
_____/_____ (书名/作者)作为上课教
材。任课老师为_____共_____人,学生_____个
班共_____人。

任课教师需要与本教材配套的电子课件。

电 话: _____

传 真: _____

E-mail: _____

地 址: _____

邮 编: _____

院长/系主任: _____ (签字)

(盖章)

_____年_____月_____日

《物理化学(第三版修订版)》编委会

主 编 董元彦 路福绥 唐树戈

副主编 杨丽华 杨亚提 吕晓丽 郑新生

编 委(按姓氏拼音排序)

卜平宇 董元彦 范海林 李 鹤

李丽芳 梁大栋 路福绥 吕晓丽

马晶军 马亚团 余世雄 唐树戈

王嘉讯 杨丽华 杨亚提 尹业平

张红俊 张瑾华 赵海双 郑新生

第三版修订版前言

本书是在面向 21 世纪教学改革的进程中诞生的,并在 21 世纪中国高等学校农林类专业数理化基础课程的创新与实践课题研究中不断修改、完善。编者力求使本书具有较高的水平,具有科学性和系统性。同时也能反映化学学科的新进展,展现农业科学、生命科学的发展与物理化学的联系,具有先进性和一定的趣味性。本书强调概念准确,着重阐明物理意义,避免不必要的推导和证明,计量单位采用 SI 单位制。本书内容分为三个层次:第一层次是教学基本要求的内容;第二层次是深入提高的内容,用星号标出,供教学选用;第三层次是拓宽知识面的内容,用小字体印刷,供学生阅读参考。

物理化学是介于通用理论课程(如数学、物理学、无机化学、有机化学、生物化学等)与专业理论课程(如化工原理、生物工程、环境工程等)之间的基础理论课程,处于承上启下的枢纽地位。其主要内容包括研究物质变化或迁移的方向和限度的化学热力学、研究化学反应速率和机理的化学动力学、研究物质结构和性能之间关系的结构化学。

本书作为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,修订中增加了结构化学基础、光谱学简介等内容,同时对各章节进行了调整、增删,提高了教材的系统性,将

更加符合生命科学、生物工程、食品科学、环境工程等专业实际发展的需要。

参加本书修订的有董元彦、郑新生、尹业平、王嘉讯、张瑾华(华中农业大学,第8、11、12章),路福绥、李丽芳(山东农业大学,第10章),唐树戈、卜平宇、余世雄(沈阳农业大学,第1、2章),杨丽华、马晶军(河北农业大学,第5、6章),杨亚提、赵海双、马亚团、张红俊、李鹤(西北农林科技大学,第9章),吕晓丽、范海林、梁大栋(吉林农业大学,第3、4、7章)。全书最后由董元彦、路福绥、唐树戈定稿。

在此向关心本书的各位同仁表示谢意,同时欢迎读者继续对本书提出批评和建议。感谢科学出版社为本书的出版所做的大量工作。由于水平所限,书中谬误之处难免,欢迎读者批评指正。

编者

2007年10月

第三版前言

本书在面向 21 世纪教学改革的过程中诞生,几年来在多所农林院校的教学实践中使用,受到广大师生的欢迎和好评,并在“21 世纪中国高等学校农林类专业数理化基础课程的创新与实践课题”研究中得以修改、完善。

为适应新世纪的教学要求,根据使用本书学校反馈的信息和专家们的意见,本书编委于 2004 年再次对全书进行了修改,对部分章节内容进行调整,增加了阅读材料。为逐步适应双语教学的要求,各章增加了英文小结和部分英文习题。

参与第三版修订的除第二版编委会的大部分成员外,还有尹业平(华中农业大学)、唐树戈(沈阳农业大学)和丁志伟(山东农业大学)。全书最后由董元彦、李宝华、路福绥定稿。

感谢科学出版社和编辑刘俊来、杨向萍,他们为本书再次修订出版做了大量的工作。同时向关心本书的各位同仁表示谢意。由于作者水平所限,书中谬误之处在所难免,欢迎读者对本书提出批评和建议。

编 者

2004 年 5 月

第二版前言

本书是在面向 21 世纪教学改革的过程中诞生的,几年来在多所农林院校的教学实践中使用,普遍受到师生的欢迎和好评。

1999 年本书通过了农业部组织的软科学成果评审,参加评审的专家有:吴秉亮(武汉大学)、高盘良(北京大学)、赵士铎(中国农业大学)、贾之慎(浙江大学)、杨桂梧(内蒙古农业大学)、宋冶(东北林业大学)、杨龙寿(扬州大学)。专家们充分肯定本书“能以较少的篇幅正确地讲述化学热力学的基本原理,同时以较大篇幅讨论与农业和生命科学有密切关系的表面及胶体化学、电化学、光化学等。”“书内有教学基本要求的内容,又有深入提高的内容,还有一些拓宽知识面的内容。提高和拓宽部分的素材大多取自与农业和生命现象有关的领域,便于学生联系实际进行学习,也描述了学科当前的发展方向。”“符合农业院校教学的基本要求,也符合面向 21 世纪教学改革的要求。”专家们同时也指出了书中的不足之处并提出了中肯的意见和建议。

根据专家们的意见和从各使用本书学校反馈的信息,本书编委会对全书进行了修改、润色,对部分章节的内容进行增删、调整。参与修订的除编委会的大部分成员外,还有尹业平(华中农业大学)和唐树戈(沈阳农业大学)。

本书作为面向 21 世纪教学改革的成果,经全国高等农业院校教学指导委员会基础课学科组和教育部高等教育司批准,以“面向 21 世纪课程教材”出版第二版,在此向关心本书的各位同仁表示谢意,同时欢迎读者继续对本书提出批评和建议。

编 者

2000 年 12 月

第一版前言

本书为高等农业院校“物理化学”课程的教科书,适用于土壤和植物营养、环境资源、食品科学、生命科学、农药、植物保护、生理生化、畜牧兽医等专业的本科生,也可供综合大学和师范院校生物系及林业、医学、轻工业等各类院校和部分专业研究生及教师参考。

全书分为化学热力学、电化学、化学动力学和光化学、表面化学、胶体化学五篇共 15 章。根据学科的发展和面向 21 世纪教学改革的要求,适当强化了化学动力学、表面化学和胶体化学的内容,精简了经典热力学部分,增加了非平衡态热力学、相平衡、生物电势和膜电势、化学电源、凝胶等章节。全书内容分为三个层次:第一层次是教学基本要求的内容;第二层次是深入提高的内容,用星号标出,供教学中选用;第三层次是拓宽知识面的内容,用小字印刷,供学生阅读参考。

本教材是在面向 21 世纪的教学改革进程中诞生的。编者力求使本教材具有较高的水平,具有科学性和系统性。同时也能反映化学学科的新进展,展现农业科学、生命科学的发展与物理化学的联系,具有先进性和一定的趣味性。本书强调概念准确,着重阐明物理意义,避免不必要的推导和证明。全书计量单位采用 SI 单位制。

由于水平所限,本书与编者的期望尚有不少差距,书中谬误之处难免,欢迎读者批评指正。

参加本书编写的有董元彦(华中农业大学,绪论,第七、八、九章)、李宝华(沈阳农业大学,第一、二章)、路福绥、李丽芳、盛峰(山东农业大学,第十四、十五章)、杨丽华、马晶军(河北农业大学,第五、六章)、杨亚提、赵海双(西北农业大学,第十二、十三章)、康立娟、吕晓丽(吉林农业大学,第三、四章)、窦跃华、王静(南京农业大学,第十、十一章)。全书最后由董元彦、李宝华、路福绥修改定稿。黄天栋教授为本书编写提出了许多宝贵建议,在此表示感谢。

编 者

1997 年 10 月

第三版修订版前言	1
第三版前言	2
第二版前言	3
第一版前言	4
绪论	5
第1章 化学热力学基础	5
1.1 热力学的能量守恒原理	5
1.2 可逆过程与最大功	8
1.3 热与过程	10
1.4 理想气体的热力学	12
1.5 化学反应热	14
【阅读材料】 微量量热法测定生物活性	20
1.6 自发过程的特点与热力学第二定律	20
1.7 熵增加原理与化学反应方向	21
1.8 化学反应的熵变	29
*1.9 熵的统计意义	31
【阅读材料】 非平衡态热力学——耗散结构理论简介	32
Summary	37
习题	38
第2章 自由能、化学势和溶液	40
2.1 吉布斯自由能判据	40
2.2 吉布斯自由能与温度、压力的关系	42
2.3 ΔG 的计算	44
2.4 多组分体系热力学——偏摩尔量	46
2.5 化学势	47
2.6 气体的化学势与标准态	50
2.7 溶液中各组分的化学势	52
*2.8 稀溶液的依数性	57
【阅读材料】 土壤养分势与水势	63
Summary	65

习题	66
第3章 相平衡	68
3.1 相律	68
3.2 单组分体系	71
3.3 二组分双液体系	74
* 3.4 二组分固-液体系	81
【阅读材料】 超临界流体	84
Summary	86
习题	86
第4章 化学平衡	88
4.1 化学反应的限度	88
4.2 化学反应定温式及化学反应的平衡常数	90
4.3 平衡常数的测定和计算	92
4.4 影响化学平衡的因素	95
* 4.5 生化反应的标准态和平衡常数	96
Summary	99
习题	99
第5章 电解质溶液	101
5.1 离子的电迁移	101
5.2 电导及其应用	103
5.3 强电解质溶液的活度及活度系数	110
* 5.4 强电解质溶液理论	113
Summary	116
习题	117
第6章 电化学	118
6.1 可逆电池	118
6.2 电极电势	121
6.3 可逆电池热力学	125
6.4 电池电动势的测定及其应用	127
* 6.5 电子活度及 pH-电势图	134
* 6.6 生化标准电极电势	139
* 6.7 不可逆电极过程	141
【阅读材料】 化学电源	152
Summary	154
习题	155

第7章 化学动力学	157
7.1 基本概念	157
7.2 简单级数反应	159
7.3 温度对反应速率的影响	163
7.4 复合反应及近似处理	166
7.5 化学反应速率理论	171
*7.6 快反应和现代化学动力学研究技术	175
7.7 催化剂	177
*7.8 酶催化反应	180
*7.9 光化学	182
【阅读材料】环境中的重要光化学反应	191
Summary	192
习题	193
第8章 表面物理化学	195
8.1 表面吉布斯自由能	195
8.2 弯曲液面的特性	198
8.3 溶液的表面吸附	202
*8.4 表面膜	204
8.5 表面活性物质	207
*8.6 胶束	208
8.7 气-固界面吸附	210
8.8 液-固界面吸附	218
8.9 润湿作用	221
【阅读材料1】液晶	224
【阅读材料2】润湿作用的应用	225
Summary	226
习题	227
第9章 胶体化学	230
9.1 分散体系	230
*9.2 溶胶的制备与净化	231
9.3 溶胶的光学性质	233
9.4 溶胶的动力学性质	235
9.5 溶胶的电学性质	239
9.6 溶胶的流变性质	244
9.7 溶胶的稳定性与聚沉	246

9.8 乳状液与泡沫	250
9.9 凝胶	258
【阅读材料 1】 纳米材料	265
【阅读材料 2】 凝胶在科学研究中的应用	268
Summary	270
习题	270
第 10 章 高分子溶液	272
10.1 高分子化合物的相对分子质量	272
10.2 溶液中的高分子	274
10.3 高分子溶液的性质	278
10.4 高分子电解质溶液	286
10.5 唐南平衡	289
10.6 高分子对溶胶稳定性的影响	293
【阅读材料】 高分子物质的降解	297
Summary	298
习题	298
第 11 章 结构化学基础	300
11.1 分子轨道理论	300
11.2 共轭分子的结构与 HMO 法	308
11.3 配位化合物的结构和性质	313
11.4 次级键及分子自组装	316
11.5 晶体的结构和性质	319
Summary	331
习题	331
第 12 章 光谱学简介	332
12.1 光与光谱	332
12.2 原子光谱	334
12.3 分子光谱	339
12.4 拉曼光谱	345
12.5 核磁共振和顺磁共振	347
Summary	352
习题	353
主要参考书目	354
附录	355

绪 论

任何化学变化的发生总是伴随有物理变化,如温度、体积、压力、浓度、颜色的改变以及相变化、光效应、电效应等。反之,发生物理变化也可能导致化学变化的发生,影响化学变化的进行。化学变化与物理变化有紧密的相互联系,人们在考察、研究这种联系的过程中,逐步形成了物理化学这门学科。物理化学是化学学科的一个重要分支,是从物理变化与化学变化的联系入手,大量运用物理学的理论和手段,研究化学变化的基本规律。

1. 物理化学的主要任务

物理化学的主要任务有以下三个方面:

(1) 化学反应进行的方向和限度,是化学热力学要解决的问题。在一定条件下,一个化学反应能否发生;向哪个方向进行;进行到什么程度为止;温度、压力、浓度等因素的变化对化学反应有什么影响;化学反应的热效应和可利用的能量是多少;这些问题都是化学热力学研究的范畴。

(2) 化学动力学研究的对象是化学反应的速率和机理,解决化学反应以什么速率进行;浓度、温度、压力、催化剂等各种因素对反应速率有何影响;反应的机理(历程)是什么;如何控制反应使之按预期的方式进行等问题。

化学热力学的研究可以解决反应可能性的问题,化学动力学的研究则解决反应的现实性问题。

(3) 结构化学研究物质的结构和性质的关系,从微观角度探讨物质的性质及变化的规律性。

物理化学中还包括光化学、电化学、胶体化学等许多分支,这些内容对农业院校的学生也非常重要,它们的原理和方法仍属于化学热力学、化学动力学和结构化学的范围。

2. 物理化学与农业科学、生物科学

物理化学是一门基础学科,内容严谨,逻辑性强,是研究化学变化规律的科学。在生物、电子和计算机时代的 21 世纪,物理化学所具有的基础性、理论性、先导性和综合性的特点,使之成为农业生产和农业科学发展的一块重要基石,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。

例如,植物营养、植物生理、土壤化学中用到的水势、养分势等就是从化学势的概念发展而来的。非平衡态热力学的建立为说明生物进化、生命体的变化提供了理论基础。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。结构化学、量子力学在生物化学上的应用已发展成量子生物学这一门新的交叉学科。模拟光合作用、模拟生物固氮等研究为农业生产的发展开辟了新的天地,而这些研究都离不开物理化学。总之,物理化学与农业科学、生物科学相互交叉、渗透、结合,发展出许多边缘学科,并有了重大的突破。

3. 物理化学课程的学习方法

物理化学是一门理论性很强的基础课程。通过对这门课程的学习,不仅要掌握该学科的基本内容和基本规律,更重要的是通过学习,掌握辩证唯物主义的世界观和方法论,提高分析问题和解决问题的能力。

普通化学、分析化学、有机化学、物理学和高等数学是学习物理化学的先修课程,在学习物理化学时,必须熟练、综合地运用这些先修课程的知识,并加深对这些课程的理解。

物理化学中涉及的公式很多,切忌死记硬背,必须掌握公式的物理意义与运用条件,通过练习和习题,学会准确、灵活地运用这些公式。

实验是物理化学课程的重要环节。通过实验,不仅要掌握一些基本方法和基本技能,还要学习提出问题、考虑问题以及安排切实的路线来解决问题的方法。

学生学好物理化学课程,不仅是在知识上的积累和加强,而且在素质和能力上也会得到较大提高。

4. 反应进度

反应进度(advancement of reaction)是物理化学中的一个重要物理量。反应进度 ξ 用以表示反应进行的程度。

对一任意化学反应



可表示为

$$0 = \sum_B \nu_B R_B \quad (2)$$

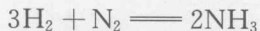
式中: ν_B 为反应物或产物 R_B 的化学计量系数,相应于式(1)所表示的反应计量方程式 $\nu_A = -a$, $\nu_D = -d$, $\nu_G = g$, $\nu_H = h$ 。化学计量系数量纲为1,对于产物为正,对于反应物为负。

在反应开始时,各物质的量为 $n_B(0)$ 。随反应进行到时刻 t ,反应物的量减少,产物的量增加,此时各物质的量为 $n_B(t)$ 。显然各物质的量的增加或减少,均与其化学计量系数有关。反应进度 ξ 定义为

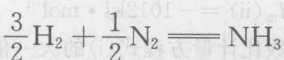
$$\xi = \frac{n_B(t) - n_B(0)}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad (3)$$

式中: ξ 的量纲是 mol。从式(3)可以看出, $\xi=1\text{mol}$ 的物理意义是有 $a\text{mol}$ 的反应物 A 和 $d\text{mol}$ 的反应物 D 参加反应完全消耗,可以生成产物 $g\text{mol}$ 的 G 和 $h\text{mol}$ 的 H。

例如,合成氨反应



反应进度 $\xi=1\text{mol}$,表示 3mol H_2 与 1mol N_2 完全反应,生成 2mol NH_3 。反应进度 ξ 与该反应在一定条件下达到平衡时的转化率没有关系。若将合成氨的反应计量方程式写为



反应进度 $\xi=1\text{mol}$,则表示消耗了 $\frac{3}{2}\text{mol}$ 的 H_2 和 $\frac{1}{2}\text{mol}$ 的 N_2 ,生成 1mol NH_3 。

所以反应进度与反应计量方程式的写法有关,它是以计量方程式为单元来表示反应进行的程度,而且用反应体系中的任意一种物质的变化量来表示,所得的值均相同。故国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)建议在化学计算中采用反应进度。

式(3)可以改写为

$$n_B(t) = n_B(0) + \nu_B \xi \quad (4)$$

由于 $n_B(0)$ 与 ν_B 均为常数,故微分得

$$dn_B(t) = \nu_B d\xi \quad (5)$$

若考虑某一时间段 $t_2 \sim t_1$ 内 B 物质的量的变化,将式(5)取定积分得

$$\Delta n_B = \nu_B \Delta \xi \quad (6)$$

式中: $\Delta \xi$ 为反应进度变量。式(3)中的反应进度 ξ 就是从反应开始时到时刻 t_2 时间段内($t_2 - t_0$)的 $\Delta \xi$ 。

在普通化学中,已知反应的定压热效应即为焓变 ΔH , ΔH 与参加反应的物质质量有关,即与反应进度变量 $\Delta \xi$ 有关

$$\Delta H = \Delta \xi \Delta_r H_m \quad (7)$$

式中: $\Delta_r H_m$ 为反应的摩尔焓变。下标 m 表示反应进度变量 $\Delta \xi=1\text{mol}$;下标 r 表示反应(reaction),若是生成反应,则用 $f(\text{formation})$ 为下标,若是燃烧反应,则用 $c(\text{combustion})$ 为下标。 $\Delta_r H_m$ 的单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$,而 ΔH 的单位是 J,二者是不同的。