

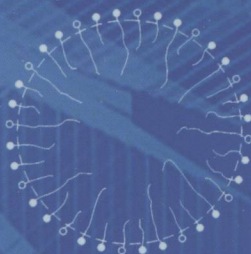
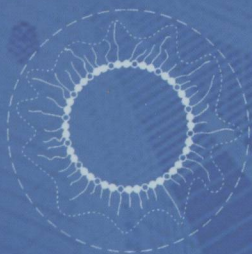


教育部高等农林院校理科基础课程
教学指导委员会推荐示范教材

物理化学

● 徐悦华 王 静 主编

Physical Chemistry
Physical Chemistry
Physical Chemistry



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE



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

物理化学

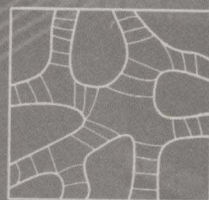
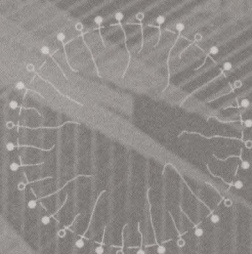
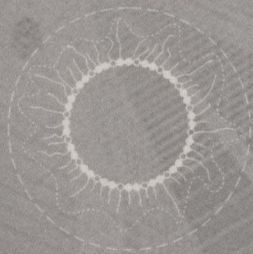
H

● 徐悦华 王 静 主编

Physical Chemistry

Physical Chemistry

Physical Chemistry



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/徐悦华,王静主编. —北京:中国农业大学出版社,2009.12
ISBN 978-7-81117-914-9

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(2009)第 208856 号

书 名 物理化学

作 者 徐悦华 王 静 主编

策划编辑 魏秀云 董夫才

责任编辑 冯雪梅

封面设计 郑 川

责任校对 王晓凤 陈 莹

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 010-62731190,2620

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 北京时代华都印刷有限公司

版 次 2009 年 12 月第 1 版 2009 年 12 月第 1 次印刷

规 格 787×1 092 16 开本 22.75 印张 514 千字

定 价 34.00 元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

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。

乘着即将编制国家级“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

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,包括化学热力学、化学动力学、电化学、表面现象与胶体化学等内容共 10 章。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,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、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。

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需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,是为了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、太阳能的土与太阳能电池、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31日

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	w_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)

α	热膨胀系数, 转化率, 解离度	γ	$C_{p,m}/C_{v,m}$ 之值, 活度因子, 表面张力
β	冷冻系数	ϵ	能量, 介电常数

ζ	电动电势
η	热机效率, 超电势, 黏度
θ	覆盖率, 角度
κ	电导率
λ	波长, 离子的摩尔电导率
Λ_m	摩尔电导率
μ	化学势, 折合质量
Γ	表面吸附超量
Δ	状态函数的变化量
δ	非状态函数的微小变化量, 距离, 厚度

μ_J	Joule 系数
μ_{J-T}	Joule-Thomson 系数
ν_B	物质 B 的计量系数
ξ	反应进度
Π	渗透压, 表面压力
ρ	电阻率, 密度, 体积质量
σ	表面张力
τ	弛豫时间, 时间间隔
ϕ	电极电势

3. 其他符号和上下标(正体)

B	任意物质, 溶质
g	气态(gas)
l	液态(liquid)
s	固态(solid), 秒(second)
mol	摩尔(molar)
r	转动(rotation), 化学反应(reaction)
sat	饱和(saturation)
sln	溶液(solution)
sol	溶解
sub	升华(sublimation)
trs	晶型转变(transformation)
mix	混合(mixture)

dil	稀释(dilution)
e	外部(external)
vap	蒸发(vaporation)
$\pm$	离子平均
$\neq$	活化络合物或过渡状态
id	理想(ideal)
re	实际(real)
Π	连乘号
Σ	加和号
exp	指数函数(exponential)
def	定义(definition)

C 目录

CONTENTS

绪论	1
第 1 章 热力学第一定律	3
1.1 热力学基本概念	3
1.1.1 系统与环境	3
1.1.2 系统的性质	4
1.1.3 状态与状态函数	4
1.1.4 过程与途径	5
1.1.5 热与功	5
1.2 热力学第一定律	6
1.2.1 热力学能	6
1.2.2 热力学第一定律	6
1.3 功与过程	7
1.3.1 功与过程的关系	7
1.3.2 可逆过程及其特点	9
1.4 热与过程	9
1.4.1 等容热 Q_V	9
1.4.2 等压热 Q_p 与焓	10
1.4.3 热容	10
1.5 热力学第一定律对理想气体的应用	11
1.5.1 Joule 实验	11
1.5.2 理想气体的热容	13
1.5.3 理想气体 $\Delta U, \Delta H$ 的计算	13
1.5.4 理想气体绝热可逆过程	14
1.6 相变过程及其 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 的计算	15
1.7 热化学	16
1.7.1 反应进度	16
1.7.2 热力学标准态和热化学方程式	18
1.7.3 化学反应的热效应	18
1.7.4 Hess 定律	20

1.7.5 几种热效应	20
1.7.6 反应焓与温度的关系——基尔霍夫公式	23
本章小结	25
阅读材料	26
相关链接	26
思考题	26
习 题	27
第2章 热力学第二定律	30
2.1 自发过程与热力学第二定律	30
2.1.1 自发过程的特征——不可逆性	30
2.1.2 热力学第二定律的经典表述	31
2.2 熵增加原理和熵判据	32
2.2.1 卡诺循环与卡诺定理	32
2.2.2 熵的概念	35
2.2.3 热力学第二定律的数学表达式	38
2.2.4 熵增加原理和熵判据	39
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	40
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 热力学第一定律、热力学第二定律联合式	47
2.5.2 Helmholtz 自由能及判据	48
2.5.3 Gibbs 自由能及判据	48
2.5.4 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	50
2.7 ΔG 的计算	53
2.7.1 单纯 P, V, T 变化过程中的 ΔG	53
2.7.2 相变过程中的 ΔG	55
2.7.3 化学变化过程中的 ΔG	57
2.8 Gibbs 自由能变随温度及压力的变化	59
2.8.1 Gibbs 自由能变与温度的关系	59

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	62
相关链接	63
思考题	63
习 题	65
第3章 混合物和溶液	68
3.1 偏摩尔量	68
3.1.1 偏摩尔量的定义	69
3.1.2 偏摩尔量的集合式	70
3.2 化学势	70
3.2.1 多组分系统热力学公式	70
3.2.2 化学势定义	71
3.2.3 化学势判据及其在相变化系统中的应用	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	74
3.4.1 Raoult 定律	74
3.4.2 Henry 定律	75
3.5 溶液中各组分的化学势	76
3.5.1 理想溶液及其各组分的化学势	76
3.5.2 理想稀溶液中各组分的化学势	78
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	81
3.6.1 蒸气压下降	81
3.6.2 凝固点降低	81
3.6.3 沸点升高	83
3.6.4 渗透压	84
3.7 分配定律	85
3.7.1 分配定律的概念	85
3.7.2 分配定律的应用——萃取	86
本章小结	87
相关链接	87

思考题	88
习 题	89
第 4 章 相平衡	90
4.1 相律	91
4.1.1 相、组分和自由度	91
4.1.2 相律	92
4.2 单组分系统相图	93
4.2.1 Clapeyron 方程	93
4.2.2 水的相图	95
4.3 二组分双液系统的相图	96
4.3.1 理想的完全互溶的双液系	96
4.3.2 非理想的完全互溶的双液系	99
* 4.3.3 部分互溶的双液系	101
* 4.3.4 完全不互溶的双液系	102
* 4.4 二组分固-液系统	103
4.4.1 热分析法	103
4.4.2 溶解度法	104
本章小结	105
阅读材料	106
相关链接	107
思考题	108
习 题	108
第 5 章 化学平衡	111
5.1 化学反应的方向和限度	111
5.2 化学反应等温式与平衡常数	113
5.2.1 化学反应等温式与平衡常数	113
5.2.2 平衡常数的各种表示方法	114
5.2.3 平衡常数与反应方程式写法的关系	119
5.3 平衡常数的测定和计算	119
5.3.1 平衡常数的测定	119
5.3.2 平衡常数的计算	120
5.4 温度对平衡常数的影响	121
5.5 生化反应的标准态和平衡常数	122
5.6 耦合反应	124
本章小结	125
相关链接	125

思考题	125
习 题	125
第 6 章 电解质溶液	128
6.1 电化学的基本概念	128
6.1.1 原电池和电解池	128
6.1.2 电解质溶液的导电机理	129
6.1.3 Faraday 电解定律	130
6.2 离子的电迁移	131
6.2.1 离子的淌度	131
6.2.2 离子的迁移数	131
6.2.3 离子迁移数的测定	132
6.3 电导及其应用	134
6.3.1 电导、电导率、摩尔电导率	134
6.3.2 电导率、摩尔电导率与浓度的关系	136
6.3.3 离子独立运动定律和离子摩尔电导率	137
6.3.4 电导测定的应用	139
6.4 离子的平均活度和活度因子	142
6.4.1 强电解质的离子平均活度和活度因子	142
6.4.2 影响离子平均活度因子的因素	144
6.5 强电解质溶液理论简介	145
6.5.1 强电解质溶液的离子互吸理论	145
6.5.2 Debye-Hückel 极限公式	146
6.5.3 Debye-Hückel-Onsager 电导公式	148
本章小结	149
阅读材料	150
相关链接	151
思考题	151
习 题	151
第 7 章 电化学基础知识及其应用	153
7.1 可逆电池和电池符号	154
7.1.1 可逆电池	154
7.1.2 电池符号	155
7.1.3 可逆电极的类型	155
7.1.4 可逆电池电动势测定	156
7.2 可逆电池的热力学	158
7.2.1 由电动势及其温度系数求热力学函数的变化值	158

7.2.2 由标准电动势 $E^\ominus$ 求标准平衡常数 $K^\ominus$	160
7.3 电极电势和电池电动势	161
7.3.1 电池电动势产生的原理	161
7.3.2 电极电势	163
7.3.3 电池电动势的计算	165
7.4 浓差电池	166
7.5 电池电动势测定及其应用	167
7.5.1 判断氧化还原反应的方向	167
7.5.2 计算难溶盐的溶度积	168
7.5.3 离子平均活度因子 $\gamma_{\pm}$ 的测定	169
7.5.4 pH 的测定	170
7.5.5 电池电动势测定在生物系统中的应用	171
7.6 分解电压	172
7.6.1 基本概念	172
7.6.2 分解电压的测定	173
7.6.3 理论分解电压的计算	174
7.7 极化与超电势	174
7.7.1 极化	174
7.7.2 极化曲线	175
7.7.3 超电势的测定	176
7.7.4 氢超电势	176
7.7.5 Tafel 公式	177
7.7.6 氢超电势的理论解释	177
7.8 电解时电极上的反应	178
7.8.1 析出电势与金属离子的分离	178
7.8.2 电解的应用	180
7.8.3 金属的电化学腐蚀和防腐	180
7.9 化学电源	182
7.9.1 一次电池	182
7.9.2 二次电池	182
7.9.3 燃料电池	184
7.9.4 海水电池	185
7.10 生物电化学	185
7.10.1 生物膜模拟	186
7.10.2 电化学控释药物	186
7.10.3 在体电化学	186

7

8.8.1 催化作用的特点	220
8.8.2 酶催化反应	222
8.9 光化学反应	224
8.9.1 光化学反应基本定律	225
8.9.2 量子效率	225
8.9.3 光化学反应动力学	226
8.9.4 感光反应和化学发光	226
8.10 现代化学动力学研究技术	227
8.10.1 快速反应的动力学研究技术	227
8.10.2 分子反应动态学	229
本章小结	231
相关链接	232
思考题	232
习 题	232
第 9 章 表面现象	235
9.1 表面张力	236
9.1.1 比表面	236
9.1.2 表面自由能	237
9.1.3 表面张力	237
9.2 弯曲液面的附加压力和蒸气压	240
9.2.1 弯曲液面的附加压力	240
9.2.2 弯曲液面的蒸气压	242
9.2.3 亚稳态	244
9.3 溶液表面吸附	245
9.3.1 溶液的表面张力	245
9.3.2 Gibbs 吸附等温式	246
9.3.3 表面活性物质在溶液表面的定向排列	247
9.4 表面膜	247
9.4.1 单分子表面膜	247
9.4.2 表面压及其测定	248
9.4.3 表面膜的应用	249
9.5 润湿作用	250
9.5.1 润湿现象	250
9.5.2 接触角	251
9.6 表面活性剂及其作用	253
9.6.1 表面活性剂的结构特点与分类	253