



教育部高职高专规划教材
Jiaoyubu Gaozhi Gaozhuan Guihua Jiaocai

物理化学

第二版

高职高专化学教材编写组 编

高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS



教育部高职高专规划教材

物 理 化 学

第二版

高职高专化学教材编写组 编

高等教育出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/高职高专化学教材编写组编. —2 版
—北京：高等教育出版社，2000.8（2002 重印）
ISBN 7-04-008609-3

I. 物… II. 高… III. 物理化学 - 高等学校 : 技术
学校 - 教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 23118 号

物理化学(第二版)

高职高专化学教材编写组 编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号 邮政编码 100009

电 话 010 64054588 传 真 010 64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京地质印刷厂

版 次 1994 年 4 月第 1 版

开 本 850 × 1168 1/32 版 次 2000 年 8 月第 2 版

印 张 18 印 次 2002 年 5 月第 3 次印刷

字 数 450 000 定 价 19.90 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

内 容 提 要

本书是在第一版基础上,按照 1996 年审定的“高工专物理化学课程教学基本要求”,并参照 1999 年制定的“高职高专物理化学课程教学基本要求(初稿)”修订的。内容包括:物理化学概论、气体的 pVT 性质、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、相律与相图、化学平衡、化学动力学、电解质溶液与电化学系统、界面现象、胶体分散系统与粗分散系统等。

本书可作为高职高专化工、轻工、材料、冶金、环保等类专业的物理化学教材,也可供厂矿企业有关专业的工程科技人员参考。

出版说明

教材建设工作是整个高职高专教育教学工作中的重要组成部分。改革开放以来，在各级教育行政部门、学校和有关出版社的共同努力下，各地已出版了一批高职高专教育教材。但从整体上看，具有高职高专教育特色的教材极其匮乏，不少院校尚在借用本科或中专教材，教材建设仍落后于高职高专教育的发展需要。为此，1999年教育部组织制定了《高职高专教育基础课程教学基本要求》(以下简称《基本要求》)和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》(以下简称《培养规格》)，通过推荐、招标及遴选，组织了一批学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师，成立了“教育部高职高专规划教材”编写队伍，并在有关出版社的积极配合下，推出一批“教育部高职高专规划教材”。

“教育部高职高专规划教材”计划出版500种，用5年左右时间完成。出版后的教材将覆盖高职高专教育的基础课程和主干专业课程。计划先用2~3年的时间，在继承原有高职、高专和成人高等学校教材建设成果的基础上，充分汲取近几年来各类学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验，解决好新形势下高职高专教育教材的有无问题；然后再用2~3年的时间，在《新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划》立项研究的基础上，通过研究、改革和建设，推出一大批教育部高职高专教育教材，从而形成优化配套的高职高专教育教材体系。

“教育部高职高专规划教材”是按照《基本要求》和《培养规格》的要求，充分汲取高职、高专和成人高等学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验和教学成果编写而成的，适用于

高等职业学校、高等专科学校、成人高校及本科院校举办的二级职业技术学院和民办高校使用。

教育部高等教育司

2000年4月3日

第二版前言

本书是在第一版基础上,按照 1996 年审定的《高等学校工程专科物理化学课程教学基本要求》,并参照 1999 年制定的《高职高专物理化学课程教学基本要求(初稿)》修订的,充分体现了高等工程专科教育和高等职业技术教育培养技术应用性人才的特点,贯彻基本知识、基本理论、基本技能以应用为目的,以“必需、够用”为度的原则;同时,考虑到现代科学技术迅猛发展,人类社会正面临知识经济的时代,为适应这一新的发展形势,学生的知识结构必须加以调整,课程的教学内容、教学体系、教学手段亦应随之更新。因此,本书在修订时,我们对各章的布局、内容的选择与处理,以及为更方便地与现代化的教学手段相配合等方面较之第一版都作了大幅度的变动:

1. 着重精简了热力学基础理论中某些传统内容,强化了热力学基础理论在相关章、节中的应用。
2. 适当加深和拓宽了界面现象及胶体分散系统与粗分散系统的内容,并将其各自独立成章。
3. 扭转了以往许多物理化学教材中重视电化学系统热力学而轻视电化学系统动力学的倾向,适当加强了电化学系统动力学的讨论。
4. 与化学系列课中的其他课程做了内容分工和协调,不再出现化学系列课之间不必要的重复。
5. 力求处理好课程教学的基本要求与学科领域新发展的关系,在着力突出基本要求的同时,特别注意物理概念的更新,并加强对学生进行科学方法的训练。
6. 参照《中华人民共和国国家标准(量和单位)》(GB3100~

3102—93),对全书涉及到的物理量的名称、定义、符号、单位以及公式、图、表的表述和量方程的运算规则等进行了全面的更新和统一。

7. 在概论中编写了一节“物理化学的量和单位”,以帮助教师全面、正确掌握《中华人民共和国国家标准(量和单位)》(GB3100~3102—93)。

8. 增加了附录的内容、符号表、名词索引、自测题及习题答案,使全书更符合作为一本教科书的要求。

9. 为适应教学手段的改革与更新,我们建议有条件的学校(设有多媒体多功能教室)可采用CAI教学软件,把多媒体技术应用于物理化学课堂教学的全过程,从而可显著地提高教学效率和增强教学效果。

10. 各章中标有“*”的部分为超出课程教学基本要求或适用于不同专业的教学内容,各校在教学过程中可根据具体情况加以取舍。

这次修订工作是由教育部高等学校工程专科化学课程教学指导委员会组织进行的。特约傅玉普教授(大连理工大学)主持修订工作。各章执笔者:概论、第七、八章及附录为傅玉普;第一、二、三、四章为伍章生(湖南轻工业高等专科学校);第五、六、九、十章为徐瑞云(上海化工高等专科学校),全书由傅玉普统一定稿。

书稿承蒙天津大学宋世謨教授及哈尔滨理工大学高等职业技术学院刘春清老师审阅,在此表示衷心感谢。

修订版不妥之处在所难免,诚请有关专家、教师及广大读者赐教。

修订者
1999年12月

第一版前言

本书是根据国家教委组织制订的《高等学校工程专科物理化学课程教学基本要求》编写的。本书力求体现高等工程专科教育培养技术应用性人材的特点,以教学基本要求为依据,贯彻基础理论,基本知识和基本技能以应用为目的,以“必需、够用”为度,以及掌握概念,强化应用的原则来组织教材的内容和结构。本书适用于高等工程专科各专业。为了适应不同专业的需要,增编有“*”标记的内容,可供自行取舍。每章末编有一定数量的思考题和习题。全书共分9章,由上海化学工业专科学校蔡福安编写气体、热力学第一定律和热力学第二定律三章;由上海纺织工业专科学校黄汉平编写溶液、表面现象与胶体和化学动力学三章;由长沙有色金属专科学校廖雨郊编写化学平衡、相平衡和电化学三章。由廖雨郊统稿。

全书由华东化工学院刘国杰教授主审,参加审稿会议的有辽宁石油化工专科学校王魁、本溪冶金专科学校唐景和、上海冶金专科学校陈善湘和上海轻工业专科学校张秀珠等同志。编者对他们所提出的宝贵意见,以及为本书作了许多工作的王蕙焯同志和支持本书编写工作的同志致以深切的谢意。

限于编者的水平,书中难免有不足之处或错误,欢迎读者批评指正。

编 者
1992年3月

本书所用符号

(一) 主要物理量符号

拉丁文字母

- A 亥姆霍兹函数, 截面、接触面、界面面积
A_r 相对原子质量
a 活度, 范德华参量
B 维里系数
b 质量摩尔浓度, 范德华参量, 吸附平衡常数
C 热容, 组分数
c_B B 的物质的量浓度
D 扩散系数, 切变速度
d 直径
E 能量, 活化能, 电极电势
E_{MF} 电池电动势
e 电子电荷
F 自由度数, 法拉第常数
f 自由度数, 活度因子
G 吉布斯函数, 电导
g 自由落体加速度
H 焓
h 普朗克常量, 高度
I 电流强度, 离子强度, 光强度
J 分压商
j 电流密度

- K 平衡常数, 电导池常数
K[⊖] 标准平衡常数
k_f 熔点下降系数
k_b 沸点升高系数
k 玻耳兹曼常数, 反应速率系数, 亨利系数, 吸附速率系数
k_o 指[数]前参量
L 阿伏加德罗常数, 长度
l 长度, 距离
M 摩尔质量
M_r 相对摩尔质量
m 质量
N 粒子数
n 物质的量, 反应级数, 折光指数, 体积粒子数
P 概率因子, 功率
p 压力
p̄ 逸度
Q 热量, 电量
R 摩尔气体常数, 电阻
r 半径, 距离, 摩尔比
S 熵, 物种数
s 铺展系数
T 热力学温度
t 摄氏温度, 时间, 迁移数
U 热力学能, 能量

μ	离子电迁移率	τ	时间
μ_r	相对速率	v	反应速率
V	体积	φ	体积分数, 逸度因子, 渗透因子, 角度, 电势
v	速度	ϕ	量子效率, 相数
W	功	Ω	系统总微态数
w	质量分数	(二) 符号的上标	
x	摩尔分数, 转化率	*	纯物质
z	电荷数	Θ	标准态
y	摩尔分数(气相)	\ddagger	活化态, 过渡态
Z	压缩因子, 碰撞数, 离子价数	(三) 符号的下标	
希文字母			
α	反应级数, 解离度	A	物质 A
α	相	aq	水溶液
β	反应级数	B	物质 B, 偏摩尔
β	相	b	沸腾
Γ	表面过剩物质的量, 吸附量	c	燃烧, 临界态
γ	活度因子, 相	d	分解, 扩散
δ	距离, 厚度	e	电子
ϵ	能量, 介电常数	eq	平衡
ζ	动电电势	f	生成
η	粘度, 超电势	fus	熔化
θ	覆盖度, 接触角, 散射角, 角度	g	气态
κ	电导率	H	等焓
Λ_m	摩尔电导率	l	液态
λ	波长	m	质量
μ	化学势, 折合质量, 焦耳系数	m	摩尔
ν	化学计量数, 频率	n	核
ξ	反应进度	p	等压
$\dot{\xi}$	化学反应转化速率	r	反应, 可逆, 对比, 相对, 半径
Π	渗透压, 表面压力	S	等熵
ρ	体积质量, 电阻率		
σ	表面张力, 面积, 碰撞截面		

s 固态
 su 环境
 sr 系统
 sub 升华
 T 等温
 trs 晶型转化
 U 等热力学能
 V 等容
 vap 蒸发
 x 物质的量分数
 Y 物质 Y
 Z 物质 Z

(四) 符号的侧标

(A) 物质 A
 (B) 物质 B
 (c) 物质的量浓度
 (g) 气体
 (l) 液体
 (s) 固体
 (cr) 晶体
 (gm) 气体混合物
 (pgm) 理想气体混合物
 (T) 热力学温度
 (.x) 物质的量分数
 (Y) 物质 Y
 (Z) 物质 Z
 (α) 相
 (β) 相

(五) 数学符号

def 定义, 如 $a \stackrel{\text{def}}{=} b$, a 以 b 为定义

$\langle \rangle$ d ∂ Δ \int \approx \propto \rightarrow $\sum_{i=1}^n a_i = a_1 + a_2 + \dots + a_n$ $\prod_{i=1}^n a_i = a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_n$	平均值 微分 偏微分 有限增量 积分 约等于 正比于 趋近于 Δx x 的有限增量 δf f 的无限小量 ln 自然对数 lg 以 10 为底对数 $\exp(x) = e^x$ lim 极限 \Rightarrow 推断 \neq 不等号 \leq 小于或等于(不用 \leq) \geq 大于或等于(不用 \geq) \gg 远大于 \ll 远小于 max 最大 min 最小 $ a $ a 的绝对值或 a 的模 ∞ 无穷[大]或无限[大]
--	---

目 录

物理化学概论	1
0.1 物理化学的基本内容	1
0.2 物理化学的研究方法	5
0.3 物理化学的量和单位	7
0.4 物理化学课程的教学基本要求	15
第一章 气体的 pVT 性质	16
1.1 物质的聚集状态	16
1.2 理想气体的状态方程与微观模型	17
1.3 理想气体混合物的分压定律与分体积定律	21
1.4 真实气体与范德华方程	26
1.5 气体的液化与液体的饱和蒸气压	31
思考题	36
习题	37
自测题	38
第二章 热力学第一定律	40
2.1 热力学的理论基础与方法	40
2.2 热力学基本概念	42
2.3 热力学第一定律	50
2.4 热力学第一定律的应用	66
思考题	91
习题	93
自测题	98
第三章 热力学第二定律	100
3.1 热力学第二定律	100
3.2 卡诺循环和卡诺定理	103
3.3 熵函数	107

3.4 热力学第三定律	120
3.5 亥姆霍兹函数	124
3.6 吉布斯函数	127
3.7 热力学函数基本关系式	132
3.8 纯物质的两相平衡	140
思考题	145
习题	147
自测题	151
第四章 多组分系统热力学	154
4.1 多组分系统热力学研究的内容和方法	154
4.2 混合物与溶液	156
4.3 偏摩尔量	158
4.4 化学势	162
4.5 气体的化学势及逸度	167
4.6 拉乌尔定律与亨利定律	170
4.7 理想液态混合物	174
4.8 理想稀薄溶液	181
4.9 理想稀薄溶液的依数性	187
4.10 分配定律	194
4.11* 真实液态混合物与真实溶液及活度	194
思考题	201
习题	201
自测题	205
第五章 相律与相图	207
5.1 相平衡	207
5.2 相律	208
5.3 单组分系统相图	212
5.4 二组分液态完全互溶系统的气液平衡相图	215
5.5 二组分液态完全不互溶系统的气液平衡相图	227
5.6 二组分液态部分互溶系统的液液平衡及气液平衡相图	230
5.7 二组分固态完全不互溶系统的固固平衡及液固平衡相图	234

5.8* 二组分固态完全互溶及部分互溶系统的固固平衡及液固平衡相图	242
5.9* 三组分系统相图	245
思考题	250
习题	251
自测题	255
第六章 化学平衡	258
6.1 化学平衡热力学	258
6.2 化学反应的标准平衡常数	263
6.3 化学反应标准平衡常数的计算	267
6.4 化学反应标准平衡常数与温度的关系	270
6.5 各种因素对化学平衡移动的影响	274
6.6 理想气体与纯固体(纯液体)反应的平衡	278
6.7* 真实气体反应的平衡	282
6.8* 液态混合物及溶液中反应的平衡	284
思考题	288
习题	289
自测题	295
第七章 化学动力学	297
7.1 化学动力学研究的内容和方法	297
7.2 化学反应速率的定义	298
7.3 反应速率与浓度的关系	300
7.4 反应速率方程的建立方法	314
7.5 反应机理及元反应	321
7.6 反应速率与温度的关系	323
7.7 复合反应动力学	333
7.8* 复合反应速率方程的近似处理法	340
7.9* 链反应	350
7.10* 催化剂对反应速率的影响	355
7.11* 溶剂对反应速率的影响	361
7.12* 光化学反应动力学	364
7.13* 元反应的速率理论简介	367

思考题	380
习题	382
自测题	390
第八章 电解质溶液及电化学系统	393
8.1 电解质溶液及电化学系统研究的内容和方法	393
8.2 电解质溶液的热力学性质	395
8.3 电解质溶液的导电性质	404
8.4 电化学系统的热力学	411
8.5* 电化学系统的动力学	433
思考题	449
习题	451
自测题	455
第九章 界面现象	458
9.1 界面现象研究的内容和方法	458
9.2 表面张力与单位表面吉布斯函数	460
9.3 液体的界面现象	465
9.4* 新相生成与亚稳状态	471
9.5 溶液界面上的吸附	473
9.6 固体表面对气体的吸附	479
思考题	487
习题	488
自测题	491
第十章 胶体分散系统与粗分散系统	495
10.1 胶体分散系统与粗分散系统研究的内容和方法	495
10.2 溶胶的制备与纯化	498
10.3 溶胶的性质	500
10.4* 溶胶的稳定性	511
10.5 溶胶的聚沉	515
10.6 高分子溶液	517
10.7 粗分散系统	522
思考题	525

习题	525	
自测题	526	
附录	529	
附录Ⅰ	基本物理常量	529
附录Ⅱ	用于计算摩尔质量的相对原子质量	530
附录Ⅲ	拉丁文字母及希腊文字母表	532
附录Ⅳ	物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、 标准摩尔熵和标准摩尔热容(100kPa)	534
附录Ⅴ	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(25℃)	543
名词索引	544	
参考书目	554	