



高等师范专科学校教材

物理化学

(第三版)

江琳才 黄炳灯 李星华 编

高等教育出版社

高等师范专科学校教材

物 理 化 学

(第三版)

江琳才 黄炳灯 李星华 编

高等教育出版社

(京)112号

内 容 简 介

本书是在1987年第二版的基础上,经过删减、修订而成的。

全书分十章,即引言、热力学第一定律和热化学、热力学第二定律和化学平衡、化学动力学、溶液、相律和相图、电解质溶液、电池、电解、表面现象和胶体。

修订本保留了原书简明精练、联系实际、利于自学的特点,每章均有学习要求、总结、思考题和习题。

本书供师范专科学校教学使用,也可供其他大专学校教学参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/江琳才等编.-3版.-北京:高等教育出版社,1995

师专教材

ISBN 7-04-005184-2

I.物… II.江… III.物理化学-师范学校:高等学校-教材 IV.064

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第00881号

高等教育出版社出版
新华书店总店北京发行所发行
河北省香河县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 17.5 字数 460 000

1985年11月第1版 1983年12月第2版

1995年3月第3次印刷 1995年3月第1次印刷

印数0 001—4 232

ISBN7-04-005184-2/O·1403

定价 10.10 元

第三版前言

本书初版由江琳才主编，自1980年出版以来，曾于1987年进行过修订。这一次，我们根据深化教学改革、提高教学质量的精神，总结和吸收十多年来许多教师使用本书的经验，再次修订。

修订中，我们力图保持原书简明精练、联系实际、利于自学的特点，进一步精选内容，着重介绍基本原理，适当反映学科新成就，使它更加符合师专化学或生化专业，以及其他大专学校进行物理化学教学的实际需要。

与第二版相比，本版删减了气体和一些不很必要的内容和数学推导，增补了细胞化学反应自由能变化等实例，改写了复习思考题。全书仍分十章：第一章导言，第二至四章化学反应原理，集中讲述热化学、化学反应方向和限度、反应速率和机理等基本原理，第五、六章是溶液和相平衡知识，第七至九章是电化学原理，第十章是表面和胶体知识。各章有学习要求、总结、复习思考题和习题(附答案)。我们希望这样的编排，能更适应于不同专业的教学需要，并且有利于学生自学。

书中物理量的符号和单位，采用国家标准 GB3102.8—82的规定和IUPAC的建议，对其他仍十分常见的惯用单位也作了介绍。

参加第三版修订本审稿工作的有：金世勋教授（河北师范大学）、蒋栋成教授（高等教育出版社）、唐鹤立副教授（抚州师专）、刘立寿副教授（广州师专）、曾云高副教授（韶关教育学院）等。编者对他们提出的宝贵意见表示真诚的感谢。

多年来，许多教师和读者曾给编者许多鼓励和建议，表现出他们对本书的爱护和支持，编者对此表示衷心的感谢。

乘此机会，编者谨向曾对本书编写和修订给予许多指导和关

心的胡志彬教授、赵善成教授等表示敬意和谢忱。

本书初版编者之一蒋雄博士，因另有任务，未参加修订工作，但他对本书的修订仍十分关心和支持，特致谢意。

本次修订由江琳才、黄炳灯、李星华完成，由于我们水平所限，本版还有不妥和错漏之处，敬请读者继续给予指教。

编者

.991年7月

第二版前言

本书初版于1980年5月。这一次，编者依据1982年11月审定的三年制师专《物理化学》教学大纲，并在征集各有关院校使用第一版教材意见的基础上，进行了修订。

与初版本相比，修订本增写了气体和溶液两章，补充了表面现象的内容，并对其余各章作了适当的改编、增补或删减，习题量也有明显增加，全书从原来的八章扩增为十章。修订中，除注意保持初版本的特点外，着重加强基本概念和基础知识的讲述和练习，因而在广度和深度上，都有一定的扩充，以期能适应师专或其他同类大专学校进行物理化学教学的需要。

根据国家规定，本书使用以SI为基础的法定计量单位。但鉴于国内外的实际情况，对个别非法定计量单位也作了保留或介绍。如压力单位的大气压(atm, mmHg)。

修订本于1985年7月在广州审稿，得到参加会议的胡志彬教授（北京师范大学）、赵善成副教授（南京师范大学）、蒋栋成副教授（高等教育出版社）、林昆副教授（昆明工学院），以及湘潭师专、衡阳师专、宁德师专、抚州师专、西安师专、哈尔滨师专、韩山师专和广州教育学院等校代表的许多指导和帮助。另外，不少使用过初版教材的老师和同志，还热情地提供了许多宝贵意见。乘此机会，编者谨向所有这些同志表示十分真诚的谢忱。

修订工作是由江琳才、黄炳灯完成的。由于编者水平有限，修订本中还会有不当、乃至错误之处，敬请读者和使用本书的同志们给予指正。

编者

1985年10月

初版编者的话

本书是在我院化学系过去几年三年制学生使用的《物理化学》教材的基础上，根据教育部制订的师专教学计划修改而成的，教学时数约需80学时。在取材上，本书注意精选内容，并突出重点，侧重介绍最基本的原理和知识，也适当反映某些新成就。在叙述方法上，注意加强物理意义的阐述，适当删减数学推导和论证，并力图联系实际，多举例题，简明易懂。本书第1、2、3章是化学反应原理，即关于反应热效应、反应方向和限度、反应速度和机理的知识；第4章是相平衡原理；第5、6、7章是电化学原理；第8章是胶体化学原理。每章开头有学习要求，章末有总结、复习思考题和习题。个别打有星号的内容，供参考。

本书由江琳才主编，参加编写工作的有蒋雄、黄炳灯、插图由谭德隆绘制。

北京师范大学、南京师范学院、河北师范大学、海南师专、温州师专、哈尔滨师专、西安师专、云南省教育局、辽宁省教育局、以及其他兄弟院校的同志参加了审稿，提出许多宝贵意见；北京师范大学化学系胡志彬教授对编写工作曾给予多方面的指导，编者对此表示衷心感谢。限于我们的水平，本书还存在不少缺点、错误，期望同志们指正。

编者

1979年12月

目 录

第一章 导言	1
§ 1-1 物理化学的基本内容	1
§ 1-2 物理化学的研究方法	2
§ 1-3 物理量和单位	4
第二章 热力学第一定律、热化学	7
§ 2-1 概述	7
1. 热力学的内容和方法	7
2. 几个基本概念	8
§ 2-2 热力学第一定律	15
1. 能量守恒和转化定律的发现	15
2. 内能	17
3. 功和热	18
4. 热力学第一定律的数学表示式	22
§ 2-3 焓	25
§ 2-4 热容	26
§ 2-5 热力学第一定律对理想气体的应用	28
1. 理想气体的内能和焓	28
2. 理想气体 C_p 和 C_v 之差	30
3. 理想气体绝热过程的膨胀功	31
§ 2-6 化学反应热效应	36
1. 反应进度	36
2. 化学反应热效应的意义及表示法	38
3. 热效应的种类及测定	42
4. Q_p 与 Q_v 的关系	44
§ 2-7 盖斯定律	46
§ 2-8 热效应的计算	48
1. 利用热化学方程式计算热效应	48

2. 从生成焓计算热效应	49
3. 从燃烧焓计算热效应	51
4. 从键焓计算热效应	53
5. 溶液中离子反应热效应的计算	56
§ 2-9 热效应与温度的关系	59
复习思考题	67
习题	69

第三章 热力学第二定律、化学平衡.....73

§ 3-1 热力学第二定律、焓.....	74
1. 不可逆过程	74
2. 可逆过程和最大功	76
3. 焓	82
§ 3-2 功函和自由能.....	104
1. 功函	104
2. 自由能.....	106
3. 自由能的计算和过程的方向.....	107
4. 细胞反应的自由能变化	114
§ 3-3 热力学基本关系式.....	116
1. 热力学函数间的关系	116
2. 热力学第一定律和第二定律的联合式	116
3. 麦克斯韦关系式	119
§ 3-4 化学势.....	120
1. 偏摩尔量	120
2. 化学势.....	124
3. 化学势在多相平衡中的应用.....	126
4. 化学势和化学反应方向.....	127
5. 理想气体的化学势	129
6. 真实气体的化学势	130
§ 3-5 化学平衡的表示法.....	131
1. 平衡常数的定义式	131
2. 习惯用平衡常数的各种表示法	133

3. 从平衡常数计算平衡组成	137
§ 3-6 化学反应等温方程式	139
1. 等温等压下进行的理想气体反应	139
2. 稀溶液中进行的反应	141
§ 3-7 压力、惰气对化学平衡的影响	143
1. 压力对化学平衡的影响	143
2. 惰气对化学平衡的影响	145
§ 3-8 温度对化学平衡的影响	147
复习思考题	157
习题	160
第四章 化学动力学	165
§ 4-1 反应速率及其测定	166
1. 反应速率	166
2. 反应速率的测定	170
§ 4-2 浓度对反应速率的影响	172
1. 基元反应	172
2. 速率方程式	173
3. 反应级数和反应分子数	175
§ 4-3 具有简单级数的反应	177
1. 一级反应	177
2. 二级反应	181
3. 反应级数的确定	186
§ 4-4 复合反应	192
1. 对峙反应	193
2. 平行反应	195
3. 连串反应	196
§ 4-5 温度对反应速率的影响	199
1. 范特荷甫规则	199
2. 阿仑尼乌斯经验式	200
3. 活化能的解释	203
4. 活化能的估算	207
§ 4-6 反应速率理论	208

1. 碰撞理论	208
2. 过渡状态理论	216
§ 4-7 反应机理的确定	225
1. 平衡假设法	226
2. 稳态处理法	227
§ 4-8 催化剂对反应速率的影响	229
1. 催化作用的特征	229
2. 均相催化作用	234
3. 多相催化作用、吸附	237
4. 酶催化作用	249
§ 4-9 链反应	254
1. 直链反应	254
2. 支链反应	256
§ 4-10 光化反应	259
1. 光化当量定律及量子效率	259
2. 光分解反应	263
3. 光合作用	264
4. 光聚合反应	266
5. 大气中的光化反应	267
6. 激光化学反应	268
复习思考题	271
习题	274
第五章 溶液	279
§ 5-1 拉乌尔定律和亨利定律	279
1. 拉乌尔定律	280
2. 亨利定律	281
§ 5-2 理想溶液	283
1. 理想溶液的定义	283
2. 理想溶液中物质的化学势	284
3. 理想溶液的通性	285
§ 5-3 稀溶液	287
1. 稀溶液溶剂和溶质的化学势	287

2. 稀溶液的依数性	289
§ 5-4 非理想溶液	296
1. 非理想溶液中各组分的化学势——活度的概念	296
2. 标准态	297
复习思考题	299
习题	300
第六章 相律和相图	302
§ 6-1 单组分体系	302
1. 水的相图	302
2. 克拉佩龙方程式及其应用	305
§ 6-2 相律	310
1. 相、组分、自由度	310
2. 相律的推导	312
§ 6-3 二组分双液体系	315
1. 完全互溶的双液系、精馏原理	316
2. 部分互溶的双液系	326
3. 互不相溶的双液系	331
§ 6-4 二组分固-液体系	333
1. 简单低共溶混合物	333
2. 生成化合物的二组分体系	339
3. 生成固溶体的二组分体系	342
复习思考题	345
习题	347
第七章 电解质溶液	351
§ 7-1 电解质溶液的电导	352
1. 溶液导电性能的代表法	352
2. 溶液导电性能的测定方法	355
§ 7-2 电导与离子的浓度	358
1. 电导率和浓度的关系	358
2. 摩尔电导率和浓度的关系	358
§ 7-3 电导与离子的运动	360

1. 离子独立移动定律、弱电解质 Λ_m° 的求法	360
2. 离子摩尔电导率与离子迁移率	362
3. 离子迁移数	365
§ 7-4 电导测定的应用	373
1. 弱电解质的电离度和电离常数的测定	373
2. 难溶盐类溶解度的测定	375
3. 电导滴定	375
§ 7-5 电解质溶液理论简介	376
1. 电离学说	376
2. 离子间相互作用的理论	377
复习思考题	387
习题	389
第八章 电池	392
§ 8-1 电池及其表示法	392
§ 8-2 电池电动势的来源及电动势和浓度的关系	395
1. 电池电动势的来源	395
2. 电池电动势和溶液浓度的关系	398
§ 8-3 电极电势及电极种类	401
1. 电极电势	401
2. 电极种类	407
§ 8-4 电池电动势的测定及其计算	410
1. 电动势的测定	410
2. 标准电动势的测定	412
3. 电动势的计算	413
§ 8-5 电池电动势的应用	416
1. 计算 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$	416
2. 计算平衡常数	420
3. 测量溶液的 pH	423
4. 电势滴定	426
§ 8-6 化学电源	426
1. 锌-锰干电池	428

2. 铅蓄电池	429
3. 银-锌蓄电池	431
4. 扣式电池	432
5. 燃料电池	432
复习思考题	437
习题	438
第九章 电解	442
§ 9-1 电解定律	443
§ 9-2 分解电压	445
§ 9-3 电解时的极化作用	448
1. 极化现象的表示方法和超电势	448
2. 极化的测定方法	450
3. 极化现象产生的原因	453
4. 影响电化学极化的因素	459
§ 9-4 电解反应的次序和析出电势	460
§ 9-5 电解的工业应用	463
1. 电解精炼	463
2. 电合成	464
3. 电镀	465
§ 9-6 金属腐蚀	466
1. 金属腐蚀的电化学原因	467
2. 腐蚀极化图	469
3. 影响腐蚀速度的因素	470
4. 金属保护	471
复习思考题	477
习题	478
第十章 表面现象、胶体	480
§ 10-1 表面自由能和表面张力	481
§ 10-2 弯曲表面现象	484
1. 弯曲液面下的附加压力	484
2. 弯曲液面上的饱和蒸气压	486
§ 10-3 表面活性物质	488

1. 溶液表面的吸附现象	489
2. 表面活性物质的分类	491
3. 表面活性物质的基本性质	494
4. 表面活性物质的作用	496
§ 10-4 胶体概述	499
§ 10-5 溶胶的制备和净化	502
1. 溶胶的制备	502
2. 溶胶的净化	503
§ 10-6 胶体体系的光学性质	504
§ 10-7 胶体体系的动力学性质	506
1. 布朗运动与扩散	506
2. 沉降平衡	508
3. 沉降速度	510
§ 10-8 胶体体系的电学性质和稳定性	511
1. 电泳和电渗	512
2. 胶粒带电的原因	514
3. 胶团结构	515
4. 电动电势和溶胶的稳定性	517
5. 溶胶的聚沉	521
§ 10-9 高分子化合物溶液	524
§ 10-10 乳浊液	528
复习思考题	533
习题	534
习题答案	536
附录	541
1. 国际单位制 (SI)	541
2. 某些物理化学常数	543
3. 某些转换因子	544
4. 某些元素单质和化合物的热力学数据	544
5. 主要符号	552
6. 常用上下标符号	556

第一章 导 言

§ 1-1 物理化学的基本内容

化学反应常常伴随着物理效应，例如氢气和氧气化合成水的反应，会发热、发光、体积缩小等；相反，温度、压力、浓度、外界能源（如光能、电能、辐射能）等物理因素却又能影响化学反应，如温度升高可使爆鸣气爆炸。可见，化学变化和物理变化是互相关联和互相转化的。物理化学正是根据这一研究领域所具有的特点，运用物理学的理论和方法去研究化学变化的基本规律的一门科学。

一般来说，物理化学包括三方面的内容：第一是化学热力学，它研究化学反应进行时的能量转换关系、反应的方向和限度；第二是化学动力学，它研究化学反应速率和反应机理；第三是结构化学，它研究物质结构与性质的关系。这本书是简明教材，只介绍第一、二部分的最基本的原理和知识，它们是：

1. 化学反应原理，研究化学反应的热效应、方向、限度及其速率和反应机理，包括化学热力学和化学动力学的基础知识。
2. 溶液和相平衡，含溶液、相律和相图的基础知识。
3. 电化学、讨论电能和化学能互相转变的规律及其应用，主要是电解质溶液、电池和电解的知识。
4. 表面现象和胶体，即表面现象和胶体系统的知识。

物理化学的规律来自生产及科学实验的实践。反过来它又能指导实践，例如探寻新材料的合成途径、化工生产条件的选择、反应器的设计、生产过程的管理等。学好物理化学知识，可以更好地为祖国四个现代化的建设事业服务。

物理化学的内容和无机化学、有机化学、分析化学等课程有

着紧密的联系，一方面物理化学的学习和研究需要这些课程提供的基本知识和实验方法；另一方面，各种无机物及有机物的结构和性质，各种化学反应的研究，溶液和电化学反应理论，许多分析方法所依据的原理，都涉及物理化学规律，都需要从物理化学的角度去进行分析和阐述，因此，这些课程正在相互贯通和相互渗透。学好物理化学会帮助我们加深对无机化学、有机化学、分析化学等课程的理解。

在中学化学教学中，有许多内容涉及物理化学，如物质结构、化学平衡、反应速率、氧化还原、溶液理论等。因此，学好物理化学将有助于中学化学教师加深对教材的理解，提高教学质量。

物理化学研究化学反应的一般规律，通过学习可以帮助我们理解辩证唯物主义的基本规律，学习化学运动的辩证法。与此同时，还可以学习如何应用逻辑方法去正确地思维，以更好地认识客观规律。

§ 1-2 物理化学的研究方法

生产实践和科学实验是物理化学理论的唯一来源。许多物理化学规律是从实验所得到的大量数据中总结出来的，物理化学的各种模型和假设是根据一定的现实原型提出来的，所有物理化学原理都需要在实践中受到检验和发展，因此，物理化学的研究方法最主要的就是实验的方法。

为了对客观现象进行广泛而又精确的观察和测量，物理化学采用的具体实验方法是多种多样的，除了常用的化学分析方法外，还广泛应用物理学方法，如热学（量热法）、光学（光谱、折射率、旋光度测量等）、电学（电位、电流、电导、电容的测量等）、磁学（磁化率、核磁共振的测量等）、以及压力、体积、密度的测量等。物理方法的特点是在测定时一般都不会破坏化学反应体系本身，因而可以在化学反应进行的同时不断跟踪反应的