

国家教委
高等学校工科化学课程教学基地(大连理工大学)
系列教材

多/媒/体 物理化学

上册

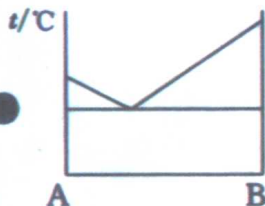
傅玉普
主编
郝策
曹殿学
编

大连理工大学出版社

$$\bullet dU = \delta Q + \delta W$$

$$\bullet dS \geq \frac{\delta Q}{T_{\text{ex}}}$$

不可逆
可逆



$$\bullet p_A = p_A^* x_A$$

$$\bullet K^\ominus(T) \stackrel{\text{def}}{=} \exp\left\{\frac{-\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT}\right\}$$

$$\bullet \mu_B(l) = \mu_B^\ominus(l, T) + RT \ln x_B$$

$$\bullet \hat{H} \Psi = E \Psi$$

图书在版编目(CIP)数据

多媒体物理化学(上册)/傅玉普主编. —大连:大连理工大学出版社,1998.2

ISBN 7-5611-1405-2

I.多… II.傅… III.物理化学 IV.064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 01141 号

大连理工大学出版社出版发行
(大连市凌水河 邮政编码 116024)
大连理工大学印刷厂印刷

开本:850×1168 毫米 1/32 字数:335 千字 印张:13.5

印数:3001—7000 册

1998 年 2 月第 1 版

1998 年 12 月第 2 次印刷

责任编辑:刘新锋

责任校对:荆文

封面设计:孙宝福

定价:15.00 元(上、下册共 28.00 元)

序

《面向 21 世纪工科(化工类)化学系列课程改革的研究与实践》是国家教委批准立项的教学改革项目。大连理工大学是参加该项目的高校之一;也是国家教委高等学校工科化学课程教学基地之一。几年来,学校和基地投入了相当的人力和财力,深入地进行了工科化学系列课程的改革研究与实践。《多媒体物理化学》一书的出版就是首批推出的改革的研究与实践的成果之一;而与本书配套的多媒体课件《多媒体物理化学教学纲要》(光盘),也将很快推出。该书及光盘是一套把物理化学教学内容、教学体系、教学手段三方面改革融为一体,文字版与电子版相结合的新型物理化学教材。这套教材内容精炼,体系顺畅,特别是把多媒体技术应用于课堂教学,从而可提高教学效率,增强教学效果。

我对编者通过近三年多的教学改革的研究与实践,勇敢地跳出以往教材编写的老框框,大胆地设想与实践,编出颇具新意的教材表示热烈地祝贺,并期望这一教改成果尽快得到推广和应用,产生更大的社会效益。

李光耀

于大连理工大学

1997. 12. 28

前 言

本书的编写是我校参加的《面向 21 世纪工科(化工类)化学系列课程改革的研究与实践》项目(国家教委立项)中的物理化学课程改革的研究与实践的初步尝试。它也是作为国家教委高等学校工科化学课程教学基地之一的我校,通过三年多的教学改革的研究与实践,把教学内容、教学体系及教学手段三方面的改革融为一体而推出的系列教材之一。

教学内容改革——优化结构 推陈出新 精减学时

我们把面向 21 世纪化学、化工、轻工类专业学生在化学方面应具备的最优化的知识结构作为精选课程内容的依据,并注意几门化学系列课程间的分工,确定物理化学课程包括的内容为三个方面:(1)物质系统的结构及性质(宏观性质、微观性质、界面性质、分散性质);(2)物质系统变化的平衡规律;(3)物质系统变化的速率规律。在精选教学内容时,加大了推陈出新的力度,较大幅度地精减了热力学、动力学、电化学中某些传统内容,全面更新了概念,准确贯彻国家标准,实现标准化、规范化。通过贯彻少而精、博而通的原则,配合教学手段改革,较大幅度精减了学时,使过去至少要 120 学时内完成的教学内容,可在 84 学时内完成。

教学体系改革——理顺课程体系 强化课程方法 培养创造能力

在课程体系的改革上,注意到了物理化学课程的承前启后作用,从而理顺了与先修课和后继课的关系,特别是与几门化学系列课程之间的关系。强化了课程方法,本课程除了一般的科学方法(辩证唯物主义方法,认识论的方法,科学模型方法,逻辑推理方法)外,还有课程本身特有的理论方法——热力学方法、量子力学

方法及统计热力学方法。既有宏观的方法又有微观的方法以及两种方法的结合。在教学过程中,只有把方法的教学贯彻始终,同时把知识的传授与方法的传授有机结合起来,才能培养学生的创造能力。

教学手段改革——更新教学手段 提高教学效率 增强教学效果

彻底抛弃一两千年来用一支粉笔、一块黑板,教师讲、学生听的呆板、落后、灌输式的课堂教学手段,代之以生动、活泼、师生共同讨论式的现代化的多媒体教学手段,是世纪交替之际,时代的要求。我们先前编写了《多媒体物理化学教学纲要》一书,并应用该书全面采用投影仪教学,初步达到了提高教学效率,增强教学效果的目的。实践结果证明,这种新的教学手段既解放了教师,也解放了学生,教学信息量大,教师不再单纯“讲书”,在知识的深广度上有较大发挥余地,学生不再单纯“听课”,师生可利用节省的时间共同交流、共同讨论,从而也促进了教学内容与体系的改革。我们还要进一步将《多媒体物理化学教学纲要》研制为电子出版物(见本书末该电子出版物的出版预告),实现以多媒体教学手段教学,它不但能加大教学信息量,节省学时,提高教学效率;而且可使抽象概念形象化,微观图像宏观化,增强教学效果。

下面对本书的使用做些说明:

1. 本书共十章,分上、下两册出版,上册包括:热力学基础、相平衡的热力学原理、化学平衡的热力学原理、量子力学基础;下册包括:结构化学初步、统计热力学初步、界面性质、化学动力学、胶体分散系统与粗分散系统、电解质溶液与电化学系统。内容简明,体系合理,正文总字数为40万字。可作为化学、化工、轻工等专业用的一本简明教材,欢迎各校选用。

2. 可与本书配套的《多媒体物理化学教学纲要》复制成胶片(放大),全面采用投影仪教学,从而可提高课时教学信息量,节

省学时达 1/3。

3. 采用与本书配套的即将出版的《多媒体物理化学教学纲要》(电子版),用多媒体教学手段进行教学(需有多媒体大屏幕微机控制的教学设备)。

4. 为配合采用投影仪或多媒体手段教学,本书各章之后均编写有:“本章内容要点”,可免去学生课堂记笔记。

5. 本书附有多种题型的习题:计算题、证明题、是非题、选择题、填空题等。这些题目的解答将由与之配套的傅玉普教授主编的《物理化学解题指导》(大连理工大学出版社出版)提供。

在本书的编写过程中,除教学内容的精选,教学体系的确定,是按改革的需要,通过改革的研究与实践取舍而外,对于课程涉及到的一些基本内容,主要参考了李吕辉教授主编的《物理化学》(第二版,高等教育出版社出版,参加该书上册编写的有吴翔、傅玉普、靳长德、秦文渝;参加下册编写的有张报安、赵长惠、王大庆)以及国内外的教材、国家标准、期刊与专著,特别是,编写时参考了国家技术监督局组织编写的《量和单位国家标准实施指南》,对本书得以全面、准确贯彻执行国家标准具有指导意义。在这里向原作者一并表示感谢。在本书编写过程中,蔡天锡、靳长德、王大庆、周卓华等教授给予了大力支持并提出了宝贵意见,对此也表示深切谢意。

正如傅鹰先生所说“编书如造园,一池一阁在拙政园恰到好处,移至狮子林可能即只堪刺目;一节一例在甲书可引人入胜,移至乙书可能味同嚼蜡”。若本书的编写有“引人入胜”之处,当主要归功以上引用之书诸作者;若有“味同嚼蜡”之感觉,则责在编者。

书中不妥之处,在所难免,诚请有关专家及读者赐教。

编 者

于大连理工大学 1997.12

本书所用符号

(一)主要物理量符号

拉丁文字母

A	亥姆霍茨函数, 化学亲和势, 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 的浓度
D	扩散系数, 切变速度
d	直径
E	能量, 活化能, 电极势
E_{MF}	电池电动势
e	电子电荷
F	自由度, 法拉第常量
f	自由度, 活度因子
G	吉布斯函数, 电导
g	统计权重(简并度), 重力加速度
H	焓
h	普朗克常量, 高度
I	电流强度, 离子强度, 光强度, 转动惯量

J	转动量子数, 分压商
j	电流密度
K	平衡常数, 电导池常数
$K^\ominus$	标准平衡常数
k_l	熔点下降系数
k_b	沸点升高系数
k	玻尔兹曼常量, 反应速率系数, 亨利系数, 吸附速率系数
k_0	指[数]前参量
L	阿佛加德罗常量, 长度
l	长度, 距离, 角量子数
M	摩尔质量, 角动量
M_r	相对摩尔质量
m	质量, 磁量子数
m_s	自旋量子数
N	系统数目
N	粒子数
n	物质的量, 反应级数, 量子数, 折光指数
P	方位因子, 概率, 动量
p	压力
$\tilde{p}$	逸度
Q	热量, 电量, 体积流量
q	粒子配分函数
R	摩尔气体常量, 电阻
r	半径, 距离, 摩尔比

S 熵,物种数,铺展系数
 T 热力学温度,动能,透光率
 t 摄氏温度,时间,迁移数
 U 热力学能,能量
 u 离子电迁移率
 u_r 相对速率
 V 体积,势能
 v 振动量子数,速度
 W 功,分布的微态数
 w 质量分数,角速度
 x 物质的量分数,转化率
 z 电荷数
 y 物质的量分数(气相)
 Z 系统配分函数,碰撞数,离子价数

希文字母

α 反应级数,相,电离度
 β 反应级数,相
 Γ 表面超量,吸附量
 γ 活度因子,相
 δ 距离,厚度
 ϵ 能量,介电常数
 ζ 动电电势
 η 粘度,超电势
 Θ 特征温度
 θ 覆盖度,接触角,散射角,角度
 κ 电导率
 Λ_m 摩尔电导率
 λ 波长
 μ 化学势,折合质量,焦汤系数,偶极矩
 ν 化学计量数,频率

ξ 反应进度
 $\dot{\xi}$ 化学反应转化速率
 Π 渗透压,表面压力
 ρ 质量密度,电阻率
 σ 表面张力,面积,碰撞截面,波数
 τ 时间,停留时间
 ν 反应速率
 φ 体积分数,逸度因子,渗透因子,角度,电势
 ϕ 量子效率,相数
 χ 表面电势
 Ψ 波函数
 ψ 波函数
 Ω 系统总微态数

(二)符号的上标

$*$ 纯物质
 $\ominus$ 标准态
 $\ddagger$ 活化态,过渡态

(三)符号的下标

A 物质 A
 aq 水溶液
 B 物质 B,偏摩尔
 b 沸腾,质量摩尔浓度
 c 燃烧,临界态
 d 分解,扩散
 e 电子

ex (外)环境
 eq 平衡
 f 生成
 fus 熔化
 g 气态
 H 定焓
 l 液态
 m 质量
 m 摩尔
 n 核
 p 定压
 r 转动, 反应, 可逆, 对比, 相对, 半径
 S 定熵
 s 固态
 sub 升华
 T 定温
 trs 晶型转化
 U 定热力学能
 V 定容
 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) 完全(理想)气体混合物
 (STP) 标准状况(标准温度压力)
 (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
 $\langle \rangle$ 平均值
 d 微分
 ∂ 偏微分
 Δ 有限增量
 $\int$ 积分
 $\approx$ 约等于
 $\propto$ 正比于
 $\rightarrow$ 趋近于
 $\sum_{i=1}^n a_i \equiv a_1 + a_2 + \cdots + a_n$
 $\prod_{i=1}^n a_i \equiv a_1 \cdot a_2 \cdots a_n$
 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[稀]

$n!$ n 的阶乘

∇^2 拉普拉斯算符

$\wedge$ 算符

$\hat{H}$ 哈密顿算符

内容简介

本书是把教学内容、教学体系、教学手段改革融为一体的面向 21 世纪的创新教材。全书分上、下两册出版,上册包括:热力学基础、相平衡、化学平衡、量子力学基础;下册包括:结构化学初步、统计热力学初步、界面性质、化学动力学、胶体分散系统和粗分散系统。可作为高等理工科、师范院校的化学、化工、石油、轻工、冶金等专业的教材。

使用说明

- 本书可作为用传统教学手段(板书)进行教学的简明物理化学教材;
- 可把与本书配套的《多媒体物理化学教学纲要》复制成胶片(放大)全面采用投影仪教学,从而可提高课时教学信息量,节省学时达 $\frac{1}{3}$;
- 采用即将出版的《多媒体物理化学教学纲要》(电子版),用多媒体教学手段进行教学(需有多媒体大屏幕微机控制的教学设备)。

目 录

上 册

绪论	1
0.1 物理化学课程的基本内容	1
0.2 物理化学的研究方法	5
0.3 物理化学的量和单位	8
0.4 物理化学课程的教学基本要求	16
第一章 热力学基础(参考学时,下同,16学时)	17
本章教学基本要求	17
1.1 热力学的理论基础和方法	19
1.2 热力学基本概念	20
1.3 热与功	27
1.4 热力学第一定律	35
1.5 热力学第二定律	67
1.6 热力学第三定律及化学反应的熵变	83
1.7 亥姆霍茨函数与吉布斯函数	86
1.8 热力学函数的基本关系式	93
本章内容要点	100
思考题	114
计算题及证明(或推导)题	116
是非题、选择题及填空题	123
计算题答案	129

第二章 相平衡的热力学原理(14 学时)	132
本章教学基本要求	132
2.1 相平衡热力学	134
2.2 单组分系统的相平衡	134
2.3 混合物及溶液	143
2.4 偏摩尔量	147
2.5 化学势	150
2.6 气体的化学势及逸度	154
2.7 拉乌尔定律与亨利定律	158
2.8 理想液态混合物	162
2.9 理想稀溶液	170
2.10 稀溶液的依数性	178
2.11 真实液态混合物及真实溶液与活度	182
2.12 相律	186
2.13 单组分系统相图	192
2.14 二组分系统气、液平衡相图	199
2.15 二组分系统液、液及气、液平衡相图	217
2.16 二组分系统固、液平衡相图	226
2.17 三组分系统相图	241
本章内容要点	247
思考题	266
计算题、证明(或推导)题及读(或作)图题	267
是非题、选择题及填空题	281
计算题答案	286
第三章 化学平衡的热力学原理(4 学时)	288
本章教学基本要求	288
3.1 化学平衡热力学	289
3.2 气体混合物反应的标准平衡常数	293

3.3	化学反应标准平衡常数的热力学 算法及其应用	297
3.4	化学反应标准平衡常数 $K^\ominus(T)$ 与温度的关系	307
3.5	各种因素对化学平衡移动的影响	310
3.6	理想气体和纯固体(或纯液体)反应的化学平衡 ...	316
3.7	液态混合物和溶液中反应的化学平衡	319
3.8	同时反应的化学平衡和耦合反应的化学平衡	324
	本章内容要点	328
	思考题	332
	计算题及证明(或推导)题	337
	是非题、选择题及填空题	339
	计算题答案	341
第四章	量子力学基础(4学时)	341
	本章教学基本要求	341
4.1	量子力学研究的内容与方法	341
4.2	微观粒子运动的量子力学性质	344
4.3	薛定谔方程	350
4.4	量子力学算符	352
4.5	量子力学的基本假定	354
4.6	在势箱中粒子的平动	355
4.7	双粒子刚性转子的转动	364
4.8	谐振子的振动	367
	本章内容要点	370
	思考题	373
	计算题及证明(或推导)题	374
	是非题、选择题及填空题	375
	计算题答案	377
	附录 I 基本物理常量	379

附录Ⅱ	元素名称和相对原子质量(1991)·····	380
附录Ⅲ	拉丁文字母及希腊文字母表·····	384
附录Ⅳ	中华人民共和国法定计量单位·····	386
附录Ⅴ	常用数学公式·····	389
附录Ⅵ	物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵、标准摩尔生成吉布斯函数、摩尔热容(100kPa) ·····	390
附录Ⅶ	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(25℃)·····	401
附录Ⅷ	《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》···	402
名词索引	·····	408
主要参考书	·····	414
《多媒体物理化学教学纲要》(电子出版物)	出版预告·····	415

绪 论

0.1 物理化学课程的基本内容

物理化学课程的基本内容包括：化学热力学、量子力学、结构化学、统计热力学、界面性质、化学动力学、胶体分散系统与粗分散系统、电解质溶液与电化学系统等。但就内容范畴及研究方法来说可以概括为以下五个主要方面：

1. 化学热力学

化学热力学研究的对象是由大量粒子(原子、分子或离子)组成的宏观物质系统。它主要以热力学第一、第二定律为理论基础，引出或定义了系统的热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、亥姆霍茨函数(A)、吉布斯函数(G)，再加上可由实验直接测定的系统的压力(p)、体积(V)、温度(T)等热力学参量共八个最基本的热力学函数。应用演绎法，经过逻辑推理，导出一系列的热力学公式及结论(作为热力学基础)。而将这些公式或结论应用于物质系统的 p 、 V 、 T 变化、相变化(物质的聚集态变化)、化学变化等物质系统的变化过程，解决这些变化过程的能量效应(功与热)和变化过程的方向与限度等问题，亦即研究解决有关物质系统的热力学平衡的规律(构成化学热力学)。

人类有史以来，就有了“冷”与“热”的直觉，但对“热”的本质的认识始于 19 世纪中叶，在对热与功相互转换的研究中，才对热有了正确的认识，其中迈耶($J \cdot R \cdot Mayer$)和焦耳($J \cdot P \cdot Joule$)的