



面向 21 世纪 课程教材  
Textbook Series for 21st Century

# 多媒体 CAI 物理化学

(第三版)

傅玉普 主编 郝策 蒋山 编



大连理工大学出版社

面向 21 世纪 课程教材  
Textbook Series for 21st Century

# 多媒体 CAI 物理化学

(第三版)

|     |    |
|-----|----|
| 傅玉普 | 主编 |
| 郝策  | 编  |
| 蒋山  |    |

大连理工大学出版社

© 傅玉普 2001

### 图书在版编目(CIP)数据

多媒体 CAI·物理化学 / 傅玉普主编. —3 版. —大连: 大连理工大学出版社, 2001.12(2003.8 重印)

ISBN 7-5611-1405-2

I. 多… II. 傅… III. 物理化学 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 14412 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市凌水河 邮政编码: 116024

电话: 0411-4708842 传真: 0411-4701466 邮购: 0411-4707961

E-mail: dutp@mail.dlptt.ln.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

---

幅面尺寸: 170mm × 227mm 印张: 35.25 字数: 710 千字

印数: 18 501 ~ 23 500

1998 年 2 月第 1 版

2001 年 12 月第 3 版

2003 年 8 月第 6 次印刷

---

责任编辑: 刘新彦

责任校对: 张 禾

封面设计: 孙宝福

---

定 价: 39.80 元

## 主编简介



傅玉普,大连理工大学教授。1960年毕业于大连工学院(现为大连理工大学),毕业后留校从事物理化学教学与研究工作40余年。曾任物理化学教研室主任,教育部高校工科化学课程教学指导委员会委员。曾当选民盟大连市委副主委兼秘书长、辽宁省委常委、中央委员;政协大连市委常委。

在高等教育出版社出版的著作有:合编《物理化学》(上、下册),该书的第1、2版先后获国家教委优秀教材二等奖和一等奖;主编《物理化学例题与习题》(第1、2版);特约主持修订(主编)教育部高职高专规划教材《物理化学》(第2版)。合作完成(主编之一)“九五”国家重点科技攻关项目——高校工科本科及专科两个《物理化学试题库》(光盘);合译《物理化学习题》(人民教育出版社);主编《多媒体CAI·物理化学纲要》(光盘)。在大连理工大学出版社出版的著作有:主编《均相反应动力学方程与反应器计算》;主编《多媒体CAI·物理化学》(第1、2版);主编《物理化学解题指导》;主编《硕士生入学考试——物理化学重点热点导引及解题训练》。

先后从事物性测定研究及催化燃烧反应动力学研究,发表教学及科研论文30余篇。

## 内容简介

本书是根据教育部组织实施“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的要求,经原国家教委批准立项的《面向 21 世纪工科(化工类)化学系列课程改革的研究与实践》项目中的子课题,由大连理工大学“国家高校工科化学教学基地”组织编写的。由教育部批准本版作为“面向 21 世纪课程教材”出版。

全书共 12 章:化学热力学基础,相平衡热力学,相平衡状态图,化学平衡热力学,量子力学基础,结构化学初步,统计热力学初步,化学动力学基础,界面层的热力学及动力学,胶体分散系统及粗分散系统,电解质溶液,电化学系统的热力学及动力学;4 个选读:非平衡态热力学简介,非线性化学动力学简介;生化反应动力学简介;微波化学动力学简介。

本书有配套的电子版《多媒体 CAI·物理化学纲要》(由高等教育出版社另行出版);另有配套的教学参考书《物理化学学习指导》、《硕士生入学考试·物理化学重点热点导引与解题训练》,由大连理工大学出版社出版。

本书是把教学内容、教学体系、教学手段的改革融为一体,文字版与电子版相结合,面向 21 世纪,可用现代化的多媒体技术教学的创新教材。适用于高等理工、师范院校化学、应用化学、化工制药、轻工食品、石油等专业。

## 第一版序

《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(国家级课程教学改革研究与实践的实验点、中心点、示范点和推广点)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 CAI·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 CAI·物理化学纲要》(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老框框,大胆地设想与实践,编出颇具新意的教材表示热忱地祝贺,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。

于光輝

于大连理工大学

1997.12.28

# 前 言

本书的第一、二版及与之配套的电子版《多媒体 CAI·物理化学纲要》是教育部实施的“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的教学改革成果,作为“应用现代教育技术全面实施工科化学系列课程改革”项目的组成部分,获 2000 年辽宁省教学改革成果一等奖,2001 年全国教学改革成果二等奖。经教育部批准本版将以“面向 21 世纪课程教材”出版。

本版在第一、二版的基础上又在如下几方面做了进一步改进:

## 1. 注意传统教学内容的更新,促进课程教学内容的严谨性和科学性

物理化学许多传统教学内容中,某些定义、原理、概念的表述近 20 年来已作了许多更新,多半是采用 IUPAC 的建议或 ISO 以及 GB 中的规定。例如:热力学能的定义,功的定义及其正、负号的规定,反应进度的定义,标准态的规定,标准摩尔生成焓及标准摩尔燃烧焓的定义,混合物和溶液的区分及其组成标度的规定,渗透因子的定义,标准平衡常数的定义,转化速率的定义,活化能的定义,催化剂的定义,胶体分散系统的定义等,本书作了全面的除旧更新,以促进教学内容的严谨性和科学性。

## 2. 加强化学热力学、化学动力学、量子力学的基础作用,注重它们在相关章节中的应用,促进课程相关章节教学内容起点的提升

化学热力学、化学动力学、量子力学是物理化学传统内容的三大支柱。作为物理化学课程,本书对其内容做了较大幅度的精简,削枝强干,使其基础作用大大加强,充分发挥其在相关章节中的基础作用。例如,对界面层、电化学系统两章都进行了热力学性质和动力学性质两方面的分析与讨论;对统计热力学则从对相依子系统和独立子系统有普遍应用价值的吉布斯统计的系综方法出发,把量子统计与玻耳兹曼统计相结合,最终落脚到玻耳兹曼分布律对独立子系统(理想气体)的应用,从而大大提高了相关章节教学内容的起点。

## 3. 适度反映现代物理化学发展的新动向、新趋势和新应用,促进课程教学内容的先进性

现代物理化学发展的新动向、新趋势集中表现在:从平衡态向非平衡态,从静态向动态,从宏观向微观和介观(纳米级),从体相向表面相,从线性向非线性,从纳秒向飞秒发展。此外,现代物理化学发展的许多成果在高新技术中都得到重

要应用。因此,本书在加强三基本教学的同时,注意处理好加强基础与适度反映学科领域发展前沿的关系。我们在内容的取舍安排上,把以上的发展趋势做为一条主线贯穿始终。此外还采用增设选读等方式反映学科领域的新发展和新应用,不作为教学基本要求(这部分章节以小五号字排版),以利于开扩学生的知识视野。

#### 4. 积极贯彻国家标准,促进课程教学内容表述上的标准化和规范化

1984年,国务院公布《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》。国家技术监督局于1982、1986、1993年先后颁布《中华人民共和国国家标准》,即GB3100~3102-82、86、93《量和单位》。自1984年至今已长达17年,然而这期间公开出版的物理化学教材,能全面、准确贯彻国家标准的为数不多,甚至近年出版的某些物理化学教材及参考书仍不符合国家标准,实为极大的憾事。本书则高度重视这个问题,力争全面、准确贯彻国家标准,促进教学内容表述上的标准化,规范化,迎接我国加入WTO后的经济全球化的挑战。

#### 5. 将文字版与电子版相结合,进一步促进全面利用现代教育技术进行物理化学课程教学

与本书相配套的电子版《多媒体CAI·物理化学纲要》(光盘)已在国内近30所兄弟院校试用,目前其功能又有新的改进和丰富,由高等教育出版社另行出版。近几年教学改革实践证明,用先进的多媒体技术进行课堂教学,极大地提高了教学效率,增强了教学效果。用多媒体技术进行课堂教学与黑板加粉笔的传统教学方式相比,前者的优越性及先进性勿庸置疑,其应用前景已是大势所趋,早用早受益,尽早分享教学改革的新成果。

本版疏漏不妥之处在所难免,恳请广大读者和专家赐教。

编者

于大连理工大学

2001年11月

# 目 录

|    |                              |
|----|------------------------------|
| 1  | 第 0 章 物理化学概论                 |
| 1  | 0.1 物理化学课程的基本内容              |
| 4  | 0.2 物理化学的研究方法                |
| 6  | 0.3 物理化学的量与单位                |
| 13 | 第 1 章 化学热力学基础(参考学时,下同,16 学时) |
| 13 | 教学基本要求                       |
| 13 | 1.0 热力学的理论基础和方法              |
| 14 | I 热力学基本概念、热、功                |
| 14 | 1.1 热力学基本概念                  |
| 22 | 1.2 热、功                      |
| 24 | 1.3 可逆过程、可逆过程的体积功            |
| 28 | II 热力学第一定律                   |
| 28 | 1.4 热力学能、热力学第一定律             |
| 30 | 1.5 定容热、定压热及焓                |
| 32 | 1.6 热力学第一定律的应用               |
| 48 | 1.7 节流过程、焦-汤效应               |
| 50 | 1.8 稳流系统的热力学第一定律             |
| 52 | III 热力学第二定律                  |
| 52 | 1.9 热转化为功的限度、卡诺循环            |
| 54 | 1.10 热力学第二定律的经典表述            |

|     |                                                  |
|-----|--------------------------------------------------|
| 55  | 1.11 熵、热力学第二定律的数学表达式                             |
| 57  | 1.12 系统熵变的计算                                     |
| 63  | IV 热力学第三定律                                       |
| 63  | 1.13 热力学第三定律                                     |
| 64  | 1.14 化学反应熵变的计算                                   |
| 65  | V 亥姆霍茨函数与吉布斯函数                                   |
| 65  | 1.15 亥姆霍茨函数、亥姆霍茨函数判据                             |
| 66  | 1.16 吉布斯函数、吉布斯函数判据                               |
| 67  | 1.17 $p, V, T$ 变化及相变化过程 $\Delta A, \Delta G$ 的计算 |
| 70  | VI 热力学函数的基本关系式                                   |
| 70  | 1.18 热力学基本方程、吉布斯-亥姆霍茨方程                          |
| 72  | 1.19 麦克斯韦关系式、热力学状态方程                             |
| 75  | 习题                                               |
| 82  | 计算题答案                                            |
| 84  | 第2章 相平衡热力学(8学时)                                  |
| 84  | 教学基本要求                                           |
| 85  | 2.0 相平衡热力学研究的内容                                  |
| 86  | I 单组分系统相平衡热力学                                    |
| 86  | 2.1 克拉佩龙方程                                       |
| 87  | 2.2 克劳休斯-克拉佩龙方程                                  |
| 91  | II 多组分系统相平衡热力学                                   |
| 91  | 2.3 混合物、溶液                                       |
| 94  | 2.4 偏摩尔量                                         |
| 97  | 2.5 化学势                                          |
| 100 | 2.6 气体的化学势、逸度                                    |
| 102 | 2.7 拉乌尔定律、亨利定律                                   |
| 105 | 2.8 理想液态混合物                                      |
| 110 | 2.9 理想稀溶液                                        |

|     |                         |
|-----|-------------------------|
| 114 | 2.10 理想稀溶液的依数性          |
| 117 | 2.11 真实液态混合物、真实溶液、活度    |
| 120 | 习题                      |
| 124 | 计算题答案                   |
| 125 | <b>第3章 相平衡状态图(8学时)</b>  |
| 125 | 教学基本要求                  |
| 125 | 3.0 相平衡状态图研究的内容         |
| 126 | I 相律                    |
| 126 | 3.1 相律                  |
| 130 | II 单组分系统相图              |
| 130 | 3.2 单组分系统的 $p$ - $T$ 图  |
| 135 | III 二组分系统相图             |
| 135 | 3.3 二组分系统气液平衡相图         |
| 146 | 3.4 二组分系统液液、气液平衡相图      |
| 151 | 3.5 二组分系统固液平衡相图         |
| 162 | IV 三组分系统相图              |
| 162 | 3.6 三组分系统相图的等边三角形表示法    |
| 164 | 3.7 三组分部分互溶系统的溶解度图      |
| 165 | 3.8 三组分系统的盐类溶解度图        |
| 166 | 习题                      |
| 172 | 计算题答案                   |
| 174 | <b>第4章 化学平衡热力学(4学时)</b> |
| 174 | 教学基本要求                  |
| 174 | 4.0 化学平衡热力学研究的内容        |
| 177 | I 化学反应的标准平衡常数           |
| 177 | 4.1 化学反应标准平衡常数的定义       |
| 179 | 4.2 化学反应标准平衡常数的热力学计算法   |

|     |                           |
|-----|---------------------------|
| 181 | 4.3 化学反应标准平衡常数与温度的关系      |
| 183 | II 化学反应标准平衡常数的应用          |
| 183 | 4.4 理想气体混合物反应的化学平衡        |
| 184 | 4.5 真实气体混合物反应的化学平衡        |
| 185 | 4.6 范特荷夫定温方程、化学反应方向的判断    |
| 187 | 4.7 反应物的平衡转化率及系统的平衡组成的计算  |
| 190 | 4.8 各种因素对化学平衡移动的影响        |
| 194 | 4.9 理想气体与纯固体(或纯液体)反应的化学平衡 |
| 196 | 4.10 液态混合物中反应的化学平衡        |
| 199 | 4.11 液态溶液中反应的化学平衡         |
| 199 | 4.12 同时反应的化学平衡、耦合反应的化学平衡  |
| 203 | 习题                        |
| 207 | 计算题答案                     |
| 208 | <b>第5章 量子力学基础(4学时)</b>    |
| 208 | 教学基本要求                    |
| 208 | 5.0 量子力学研究的内容和方法          |
| 210 | I 量子力学基本原理                |
| 210 | 5.1 微观粒子运动的量子力学性质         |
| 214 | 5.2 薛定谔方程                 |
| 216 | 5.3 量子力学算符                |
| 217 | 5.4 量子力学的基本假定             |
| 218 | II 量子力学对粒子平动、转动、振动的应用     |
| 218 | 5.5 在势箱中粒子的平动             |
| 223 | 5.6 双粒子刚性转子的转动            |
| 225 | 5.7 谐振子的振动                |
| 228 | 习题                        |
| 230 | 计算题答案                     |

|     |                     |
|-----|---------------------|
| 231 | 第 6 章 结构化学初步(6 学时)  |
| 231 | 6.0 结构化学研究的内容和方法    |
| 231 | I 原子结构              |
| 231 | 6.1 单电子原子的结构        |
| 238 | 6.2 多电子原子的结构        |
| 241 | II 分子结构与分子光谱        |
| 241 | 6.3 分子结构            |
| 253 | 6.4 分子光谱            |
| 257 | 习题                  |
| 258 | 计算题答案               |
| 259 | 第 7 章 统计热力学初步(8 学时) |
| 259 | 教学基本要求              |
| 259 | 7.0 统计热力学研究的内容和方法   |
| 260 | I 分布、分布的概率          |
| 260 | 7.1 能级分布、状态分布       |
| 262 | 7.2 分布的概率           |
| 263 | 7.3 平衡分布、摘取最大项原理    |
| 264 | II 系综方法             |
| 264 | 7.4 系综概念、统计热力学基本假设  |
| 266 | 7.5 正则系综的系统态分布及概率   |
| 267 | III 玻耳兹曼分布律、粒子配分函数  |
| 267 | 7.6 玻耳兹曼分布律         |
| 268 | 7.7 粒子配分函数          |
| 273 | 7.8 热力学量与配分函数的关系    |
| 277 | IV 统计热力学对理想气体的应用    |
| 277 | 7.9 理想气体的统计热力学模型、热容 |
| 278 | 7.10 理想气体的熵         |
| 279 | 7.11 理想气体化学反应标准平衡常数 |

|     |                             |
|-----|-----------------------------|
| 280 | 习题                          |
| 283 | 计算题答案                       |
| 284 | <b>第 8 章 化学动力学基础(16 学时)</b> |
| 284 | 教学基本要求                      |
| 285 | 8.0 化学动力学研究的内容和方法           |
| 286 | I 化学反应速率与浓度及温度的关系           |
| 286 | 8.1 化学反应速率的定义               |
| 287 | 8.2 化学反应速率与浓度的关系            |
| 297 | 8.3 化学反应速率方程的建立方法           |
| 301 | 8.4 化学反应机理、元反应              |
| 303 | 8.5 化学反应速率与温度的关系            |
| 309 | II 复合反应动力学                  |
| 309 | 8.6 基本型的复合反应                |
| 314 | 8.7 复合反应速率方程的近似处理法          |
| 321 | 8.8 链反应                     |
| 324 | III 催化剂对化学反应速率的影响           |
| 324 | 8.9 催化剂、催化作用                |
| 326 | 8.10 催化剂的主要类型               |
| 329 | IV 元反应的速率理论                 |
| 329 | 8.11 简单碰撞理论(SCT)            |
| 332 | 8.12 活化络合物理论(ACT)           |
| 337 | 8.13 微观反应动力学                |
| 340 | V 应用化学动力学                   |
| 340 | 8.14 流动系统中的反应动力学            |
| 343 | 8.15 光化学反应动力学               |
| 349 | 8.16 溶液中反应动力学               |
| 351 | 8.17 聚合反应动力学                |
| 353 | 8.18 酶催化反应动力学               |

|     |       |
|-----|-------|
| 358 | 习题    |
| 367 | 计算题答案 |

## 369 第9章 界面层的热力学及动力学(6学时)

|     |                    |
|-----|--------------------|
| 369 | 教学基本要求             |
| 369 | 9.0 界面层研究的内容和方法    |
| 371 | I 表面张力、表面能         |
| 371 | 9.1 表面张力           |
| 372 | 9.2 高度分散系统的表面能     |
| 373 | 9.3 影响表面张力的因素      |
| 374 | II 液体表面的热力学性质      |
| 374 | 9.4 弯曲液面的附加压力      |
| 376 | 9.5 弯曲液面的饱和蒸气压     |
| 378 | 9.6 润湿及其类型         |
| 380 | 9.7 毛细管现象          |
| 381 | III 新相生成的热力学及动力学   |
| 381 | 9.8 亚稳状态           |
| 382 | 9.9 新相生成的热力学及动力学   |
| 382 | IV 吸附作用            |
| 382 | 9.10 溶液界面上的吸附      |
| 387 | 9.11 固体表面对气体的吸附    |
| 392 | V 多相催化反应动力学        |
| 392 | 9.12 多相催化反应的机理     |
| 394 | 9.13 表面反应动力学、表观活化能 |
| 396 | 习题                 |
| 401 | 计算题答案              |

## 402 第10章 胶体分散系统、粗分散系统(4学时)

|     |                           |
|-----|---------------------------|
| 402 | 教学基本要求                    |
| 402 | 10.0 胶体分散系统及粗分散系统研究的内容和方法 |

|     |                      |
|-----|----------------------|
| 405 | I 胶体分散系统             |
| 405 | 10.1 溶胶的制备及纯化        |
| 406 | 10.2 溶胶的性质           |
| 413 | 10.3 溶胶的稳定           |
| 415 | 10.4 溶胶的聚沉           |
| 416 | 10.5 缔合胶束溶液的性质和应用    |
| 419 | 10.6 大分子溶液的性质和应用     |
| 423 | II 粗分散系统             |
| 423 | 10.7 乳状液             |
| 425 | 10.8 泡沫、悬浮液及悬浮体      |
| 426 | 习题                   |
| 429 | 计算题答案                |
| 430 | 第 11 章 电解质溶液(4 学时)   |
| 430 | 教学基本要求               |
| 430 | 11.0 电解质溶液研究的内容      |
| 431 | I 电解质溶液的热力学性质        |
| 431 | 11.1 电解质的类型          |
| 432 | 11.2 离子的平均活度、平均活度因子  |
| 435 | 11.3 电解质溶液的离子强度      |
| 435 | 11.4 电解质溶液的离子互吸理论    |
| 439 | II 电解质溶液的导电性质        |
| 439 | 11.5 电导、电导率、摩尔电导率    |
| 442 | 11.6 离子电迁移率、离子独立运动定律 |
| 444 | 11.7 离子迁移数           |
| 445 | 11.8 弱电解质的电离平衡       |
| 446 | 习题                   |
| 448 | 计算题答案                |

|     |                            |
|-----|----------------------------|
| 449 | 第 12 章 电化学系统的热力学及动力学(6 学时) |
| 449 | 教学基本要求                     |
| 449 | 12.0 电化学系统研究的内容和方法         |
| 450 | I 电化学系统                    |
| 450 | 12.1 电化学系统及其相间电势差          |
| 452 | 12.2 电池                    |
| 457 | II 电化学系统的热力学               |
| 457 | 12.3 原电池电动势的定义             |
| 458 | 12.4 能斯特方程                 |
| 467 | III 电化学系统的动力学              |
| 467 | 12.5 电化学反应速率、交换电流密度        |
| 468 | 12.6 极化、超电势                |
| 472 | 12.7 电催化反应动力学              |
| 475 | IV 应用电化学                   |
| 475 | 12.8 电解池、电极反应的竞争           |
| 479 | 12.9 化学电源                  |
| 483 | 12.10 金属的电化学腐蚀与防腐          |
| 485 | 12.11 金属表面精饰及其动力学          |
| 486 | 12.12 生物电化学                |
| 487 | 12.13 电化学传感器               |
| 489 | 习题                         |
| 492 | 计算题答案                      |
| 493 | 选读 I 非平衡态热力学简介             |
| 499 | 选读 II 非线性化学动力学简介           |
| 508 | 选读 III 生化反应动力学简介           |
| 511 | 选读 IV 微波化学反应动力学简介          |
| 516 | 附录                         |
| 516 | 附录 I 基本物理常量                |