



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

# 多媒体CAI 物理化学

(第四版)

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**

(第四版)

傅玉普 主编  
郝策 编  
蒋山

大连理工大学出版社

© 傅玉普 2004

图书在版编目(CIP)数据

多媒体 CAI·物理化学 / 傅玉普主编. —4 版. 大连 :  
大连理工大学出版社, 2004. 10  
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(2002)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:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84707961

E-mail: dulp@dulp.cn URL: http://www.dulp.cn

大连华伟印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

---

幅面尺寸:170mm×227mm 印张:37.5 字数:716 千字

印数:23 501~28 200 册

1998 年 2 月第 1 版

2004 年 10 月第 4 版

2004 年 10 月第 7 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《新世纪网络物理化学》。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、3版);主编《物理化学学习指导》;主编《物理化学考研重点热点导引与综合能力训练》(第1、2版);主编《物理化学简明教程》。

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。由教育部批准从第 2 版起作为“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,电解质溶液,电化学系统的热力学及动力学,胶体分散系统及粗分散系统;2 个选读:非平衡态热力学和非线性化学动力学简介。

本书有配套的电子版《多媒体 CAI·物理化学纲要》;另有配套的教学参考书《物理化学学习指导》、《物理化学考研重点热点导引与综合能力训练》(第 2 版),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的老框框,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。

李光耀

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。经教育部批准从第三版起以“面向 21 世纪课程教材”出版。

本版在第三版的基础上加以修订,仍保持原版的以下特色:

## 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. 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时代性和前瞻性

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。

## 3. 积极贯彻国家标准,注意内容表述上的标准化、规范化,促进教材内容的先进性和通用性

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 1982 年至今已长达 20 余年,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。例如,“有量纲”、“无量纲”、“有单位”、“无单位”、“原子量”、“分子量”、“潜热”、“显热”、“恒容热效应”、“恒压热效应”、“摩尔反应”、“理想溶液”、“几率”、“离子淌度”、“胶体溶液”、“亲液溶胶”、“憎液溶胶”、“TK”、“ $n \text{ mol}$ ”以及把  $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_c H_m^\ominus$  称为“蒸发热”、“标准摩尔反应热”、“标准摩尔生成热”、“标准摩尔燃烧热”等等,仍充斥在许多教材之中;甚至有的教材仍规定  $p^\ominus = 101\,325 \text{ Pa}$ ;有的在定义物理量时指定或暗含单位;有的把量纲和单位相混淆,按 GB 3102.8-93 的规定,这些都是不标准、不规范、过时或被废止的。本书则高度重视这些问题,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,使教材更具先进性和通用性。

#### 4. 将文字版与电子版相结合,全面利用现代教育技术进行课程教学,促进教学手段的高效性和实用性

这次修订旨在原版的基础上通过调整、理顺、充实、增新、改进、提高等措施,更加突出化学热力学、化学动力学、量子力学的基础作用,同时强化它们的实际应用,与时俱进地满足随着时代发展而不断更新的课程教学要求。

本书有配套的《多媒体物理化学教学纲要》(光盘)(另行出版)。该教学课件内容丰富,信息量大,实用性强。近几年的教学改革实践表明,用现代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,缓解了教学内容多学时不足的矛盾。

本书的全部习题由《物理化学学习指导》(傅玉普、林青松主编,大连理工大学出版社)一书给出解答。

本书疏漏不妥之处在所难免,恳请广大读者与专家赐教。

编者

于大连理工大学

2004 年 1 月



# 目 录

1	<b>第 0 章 物理化学概论</b>
1	0.1 物理化学课程的基本内容
5	0.2 物理化学的研究方法
6	0.3 物理化学的量与单位
14	<b>第 1 章 化学热力学基础</b>
14	<b>教学基本要求</b>
15	1.0 化学热力学的理论的基础和方法
16	<b>I 热力学基本概念、热、功</b>
16	1.1 热力学基本概念
28	1.2 热、功
30	1.3 可逆过程、可逆过程的体积功
34	<b>II 热力学第一定律</b>
34	1.4 热力学能、热力学第一定律
36	1.5 定容热、定压热及焓
37	1.6 热力学第一定律的应用
54	1.7 节流过程、焦-汤效应
57	1.8 稳流系统的热力学第一定律
59	<b>III 热力学第二定律</b>
59	1.9 热转化为功的限度、卡诺循环
61	1.10 热力学第二定律的经典表述
62	1.11 熵、热力学第二定律的数学表达式
65	1.12 系统熵变的计算
71	<b>IV 热力学第三定律</b>
71	1.13 热力学第三定律
72	1.14 化学反应熵变的计算
73	<b>V 熵与无序和有序</b>
73	1.15 熵是系统无序度的量度
74	1.16 熵与热力学概率
76	1.17 熵与生命及耗散结构
78	<b>VI 亥姆霍茨函数、吉布斯函数</b>
78	1.18 亥姆霍茨函数、亥姆霍茨函数判据

79	1.19 吉布斯函数、吉布斯函数判据
80	1.20 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 变化及相变化过程 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 的计算
83	<b>VI 热力学函数的基本关系式</b>
83	1.21 热力学基本方程、吉布斯-亥姆霍茨方程
85	1.22 麦克斯韦关系式、热力学状态方程
88	<b>VII 多组分系统热力学</b>
88	1.23 混合物、溶液及其组成标度
91	1.24 偏摩尔量
94	1.25 化学势
97	1.26 气体的化学势逸度
100	习题
109	计算题答案
110	<b>第2章 相平衡热力学(8学时)</b>
110	教学基本要求
110	2.0 相平衡热力学研究的内容和方法
111	<b>I 相律</b>
111	2.1 相律
116	<b>II 单组分系统相平衡热力学</b>
116	2.2 克拉佩龙方程
118	2.3 克劳修斯-克拉佩龙方程
121	2.4 拉乌尔定律、亨利定律
124	2.5 理想液态混合物
129	2.6 理想稀溶液
133	2.7 理想稀溶液的分配定律
134	2.8 理想稀溶液的依数性
139	2.9 真实液态混合物、真实溶液、活度
142	习题
146	计算题答案
147	<b>第3章 相平衡状态图(8学时)</b>
147	教学基本要求
147	3.0 相平衡状态图研究的内容
148	<b>I 单组分系统相图</b>
148	3.1 单组分系统的 $p$ - $T$ 图
153	<b>II 二组分系统相图</b>
153	3.2 二组分系统气液平衡相图
164	3.3 二组分系统液液、气液平衡相图
170	3.4 二组分系统固液平衡相图
180	<b>III 三组分系统相图</b>
180	3.5 三组分系统相图的等边三角形表示法
183	3.6 三组部分部分互溶系统的溶解度图
184	3.7 三组分系统的盐类溶解度图

185	习题
191	计算题答案
192	<b>第4章 化学平衡热力学(4学时)</b>
192	教学基本要求
192	4.0 化学平衡热力学研究的内容
195	I  化学反应标准平衡常数
195	4.1 化学反应标准平衡常数的定义
197	4.2 化学反应标准平衡常数的热力学计算法
200	4.3 化学反应标准平衡常数与温度的关系
202	II 化学反应标准平衡常数的应用
202	4.4 理想气体混合物反应的化学平衡
203	4.5 真实气体混合物反应的化学平衡
204	4.6 理想气体与纯固体(或纯液体)反应的化学平衡
205	4.7 范特荷夫定温方程、化学反应方向的判断
208	4.8 反应物的平衡转化率及系统的平衡组成的计算
211	4.9 各种因素对化学平衡移动的影响
215	4.10 液态混合物中反应的化学平衡
217	4.11 液态溶液中反应的化学平衡
218	4.12 同时反应的化学平衡
220	4.13 耦合反应的化学平衡
222	习题
226	计算题答案
227	<b>第5章 量子力学基础(4学时)</b>
227	教学基本要求
227	5.0 量子力学研究的内容和方法
229	I  量子力学基本原理
229	5.1 微观粒子运动的量子力学性质
233	5.2 薛定谔方程
235	5.3 量子力学算符
236	5.4 量子力学的基本假定
238	II 量子力学对粒子平动、转动、振动的应用
238	5.5 在势箱中粒子的平动
244	5.6 双粒子刚性转子的转动
246	5.7 谐振子的振动
248	习题
251	计算题答案
252	<b>第6章 结构化学初步(6学时)</b>
252	6.0 结构化学研究的内容和方法
252	I  原子结构
252	6.1 单电子原子的结构

259	6.2 多电子原子的结构
263	II 分子结构
263	6.3 化学键的本质
263	6.4 氢分子离子( $H_2^+$ )的结构
268	6.5 分子轨道理论
272	III 分子光谱
272	6.6 分子的内部运动及光谱
273	6.7 光谱的基本方程
273	6.8 分子的转动光谱
274	6.9 分子的振动光谱
275	6.10 分子的电子光谱
276	习题
277	计算题答案
278	<b>第7章 统计热力学初步(8学时)</b>
278	教学基本要求
278	7.0 统计热力学研究的内容和方法
279	I 分布、分布的概率
279	7.1 能级分布、状态分布
281	7.2 分布的概率
282	7.3 平衡分布、摘取最大项原理
283	II 系综方法
283	7.4 系综概念、统计热力学基本假设
285	7.5 正则系综的系统态分布及概率
286	III 玻耳兹曼分布律、粒子配分函数
286	7.6 玻耳兹曼分布律
287	7.7 粒子配分函数
292	7.8 热力学量与配分函数的关系
296	IV 统计热力学对理想气体的应用
296	7.9 理想气体的统计热力学模型、热容
297	7.10 理想气体的熵
299	7.11 理想气体化学反应标准平衡常数
300	习题
302	计算题答案
303	<b>第8章 化学动力学基础(16学时)</b>
303	教学基本要求
304	8.0 化学动力学研究的内容和方法
305	I 化学反应速率与浓度的关系
305	8.1 化学反应速率的定义
307	8.2 化学反应速率方程
316	8.3 化学反应速率方程的建立方法
320	8.4 化学反应机理、元反应

323	II 化学反应速率与温度的关系
323	8.5 化学反应速率与温度关系的经验方程
325	8.6 活化能 $E_a$ 及指前参量 $k_0$
330	III 复合反应动力学
330	8.7 基本型的复合反应
338	8.8 复合反应速率方程的近似处理法
342	8.9 链反应
345	IV 催化剂对化学反应速率的影响
345	8.10 催化剂、催化作用
348	8.11 催化剂的主要类型
352	V 元反应的速率理论
352	8.12 简单碰撞理论(SCT)
356	8.13 活化络合物理论(ACT)
360	8.14 微观反应动力学
364	VI 应用化学动力学
364	8.15 溶液中反应动力学
366	8.16 光化学反应动力学
372	8.17 流动系统中的反应动力学
375	8.18 聚合反应动力学
377	8.19 酶催化反应动力学
382	8.20 生化反应动力学简介
385	8.21 微波化学反应动力学
389	习题
398	计算题答案
400	<b>第9章 界面层的热力学及动力学(6学时)</b>
400	教学基本要求
400	9.0 界面层研究的内容和方法
403	I 表面张力、表面能
403	9.1 表面张力
404	9.2 高度分散系统的表面能
405	9.3 影响表面张力的因素
406	II 液体表面的热力学性质
406	9.4 弯曲液面的附加压力
408	9.5 弯曲液面的饱和蒸气压

409	9.6 润湿及其类型
412	9.7 毛细管现象
413	Ⅲ 新相生成的热力学及动力学
413	9.8 新相生成与亚稳状态
414	9.9 新相生成的热力学及动力学
415	Ⅳ 吸附作用
415	9.10 溶液界面上的吸附
418	9.11 表面活性剂
425	9.12 固体表面对气体的吸附
430	Ⅴ 界面层的反应动力学
430	9.13 气-固相催化反应的机理
432	9.14 气-固相表面催化反应动力学、表观活化能
435	9.15 液-固相反应动力学
435	9.16 液-液相反应动力学
436	习题
441	计算题答案
442	<b>第 10 章 电解质溶液(4 学时)</b>
442	教学基本要求
442	10.0 电解质溶液研究的内容和方法
443	Ⅰ 电解质溶液的电荷传导性质
443	10.1 电解质的类型
444	10.2 电导、电导率、摩尔电导率
447	10.3 离子电迁移率、离子独立运动定律
449	10.4 离子迁移数
450	Ⅱ 电解质溶液的热力学性质
450	10.5 离子的平均活度、平均活度因子
453	10.6 电解质溶液的离子强度
454	10.7 电解质溶液的离子互吸理论
458	10.8 弱电解质的电离平衡
458	习题
461	计算题答案
462	<b>第 11 章 电化学系统的热力学及动力学(6 学时)</b>
462	教学基本要求

462	11.0 电化学系统研究的内容和方法
464	I 电化学系统
464	11.1 电化学系统及其相间电势差
466	11.2 电池
470	II 电化学系统的热力学
470	11.3 原电池电动势的定义
472	11.4 能斯特方程
482	III 电化学系统的动力学
482	11.5 电化学反应速率、交换电流密度
483	11.6 极化、超电势
487	11.7 电催化反应动力学
490	IV 应用电化学
490	11.8 电解池、电极反应的竞争
494	11.9 化学电源
498	11.10 金属的电化学腐蚀与防腐
501	11.11 金属表面精饰及其动力学
502	11.12 电化学合成
503	11.13 生物电化学
505	11.14 电化学传感器
506	习题
510	计算题答案
511	<b>第12章 胶体分散系统及粗分散系统(4学时)</b>
511	教学基本要求
511	12.0 胶体分散系统及粗分散系统研究的内容和方法
514	I 胶体分散系统
514	12.1 溶胶的制备及纯化
515	12.2 溶胶的性质
523	12.3 溶胶的稳定
525	12.4 溶胶的聚沉
526	12.5 缔合胶束溶液的性质和应用
529	12.6 大分子溶液的性质和应用
534	II 粗分散系统
534	12.7 乳状液
536	12.8 泡沫、悬浮液及悬浮体
537	习题

539	计算题答案
540	选读 I 非平衡态热力学简介
546	选读 II 非线性化学动力学简介
555	附录
555	附录 I 基本物理常量
556	附录 II 用于计算摩尔质量的相对原子质量
557	附录 III 拉丁字母及希腊文字母表
558	附录 IV 中华人民共和国法定计量单位
561	附录 V 常用数学公式
562	附录 VI 物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、 标准摩尔熵和摩尔热容
569	附录 VII 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓
570	参考书目
572	名词索引
580	编后说明



---

# 第 0 章 物理化学概论

## 0.1 物理化学课程的基本内容

物理化学是化学科学中的一个分支。物理化学研究物质系统发生压力( $p$ )、体积( $V$ )、温度( $T$ )变化、相变化和化学变化过程的基本原理,主要是平衡规律和速率规律以及与这些变化规律有密切联系的物质的结构及性质(宏观性质、微观性质、界面性质和分散性质等)。

作为物理化学课程本书包括: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、电解质溶液、电化系统的热力学及动力学、胶体分散系统及粗分散系统共 12 章。但就内容范畴及研究方法来说可以概括为以下 5 个主要方面:

### 0.1.1 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 8 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(Mayer J R)和焦耳(Joule J P)的实验工作(1840 年~1848 年)为此做出了贡献,从而为能量守恒定律即热力学第一定律的实质的认识奠定了实验基础。此外,19 世纪初叶蒸气机已在工业中得到广泛应用,1824 年法国青年工程师卡诺