

# 《物理化学》教学大纲

课程性质：专业基础课程

先修课程：高等数学、普通物理、无机化学

总学时：108

学分：6

理论学时：104

讨论学时：4（无课程实验）

开课学院：化学与材料科学学院

适用专业：化学教育、应用化学、材料化学

大纲执笔人：吴华强

大纲编写时间：2006年8月

教研室主任审核：吴华强

教学院长审定：朱昌青

## 一、说明

### 1、课程的性质、地位和任务

物理化学是高等院校化学学科的一门必修专业基础理论课，也是报考化学专业硕士研究生必考课程之一。本课程目的是在已学过一些先修课程（高等数学、普通物理、无机化学等）的基础上，运用数学、物理的有关理论和方法进一步定量地研究物质的结构、性质及其化学变化的普遍规律的一门学科。其主要任务：（1）研究化学反应的方向和限度[物理化学（I）]；（2）研究化学反应的速率和机理[物理化学（II）]；（3）探讨物质的性质与结构之间的关系[《物理化学（含结构化学）》]。本课程主要包括化学热力学、统计热力学、化学动力学、电化学和界面现象与分散体系五大部分，即物理化学（I）、物理化学（II）。

### 2、课程教学的基本要求

（1）通过学习物理化学，使学生了解并掌握物理化学的基础知识、基本理论和基本方法，以增强学生在今后的教学和科学研究中分析问题和解决问题的能力。

（2）通过教学的各个环节必须使学生达到各章中所提出的教学重点和基本要求。有关本课程的基本概念、基本知识和基本计算技能，作为教学的重点内容，要求学生牢固掌握并熟练运用，旨在拓开学生的学习方法和解题思路，并积极引导学生掌握计算公式的使用条件和计算方法的具体应用。

（3）课堂讲授实行启发式，力求做到少而精，突出重点。讲授内容应分清主次，在保证该课程教学的科学性和系统性的前提下，

着重讲解教材的重点与难点，作为教学的重点内容，要求学生牢固掌握并熟练运用。

(4) 坚持课后练习是教好、学好本课程的关键。在整个教学过程中，将根据正常教学进度布置一定量的课后作业，要求学生按时完成。必须重视课堂讨论、课外辅导和批改作业等各个重要教学环节。

### 3、本课程的重点与难点

**重点：**本课程重点阐述物理化学的基本概念、基本理论和基本定律，有关物理化学的计算应注意公式的适用条件及推导过程，对于化学反应原理应注意其基本思想及逻辑推理，各种方法的计算应注意适用范围及彼此间的区别。

**难点：**化学热力学、统计热力学、化学动力学和界面现象，尤其是有关化学热力学和界面现象的逻辑推理，统计热力学和化学动力学计算公式的适用条件。

## 二、课堂教学时数及课后作业题型分配（含数量）

章 目	教 学 内 容	教 学 时 数	教 学 方 式 或 手 段	课 后 作 业	
				思 考 题	练 习 题
	绪 论	1	讲授(多媒体)		
一	气 体	5	讲授(多媒体)	√	√
二	热力学第一定律	8	讲授(多媒体)	√	√
三	热力学第二定律	9	讲授(多媒体)	√	√
四	多组分系统热力学及其在溶液中的应用	8	讲授(多媒体)	√	√
五	相平衡	9	讲授(多媒体)	√	√
六	化学平衡	6	讲授(多媒体)	√	√
七	统计热力学基础	8	讲授(多媒体)	√	√
八	电解质溶液	6	讲授(多媒体)	√	√
九	可逆电池的电动势及其应用	9	讲授(多媒体)	√	√
十	电解与极化作用	5	讲授(多媒体)	√	√
十一	化学动力学基础(一)	9	讲授(多媒体)	√	√
十二	化学动力学基础(二)	8	讲授(多媒体)	√	√
十三	表面物理化学	10	讲授(多媒体)	√	√
十四	胶体和大分子溶液	7	讲授(多媒体)	√	√
	合 计	108			

### 三、各章的教学目的与重点难点

## 绪 论

### 【教学目的】

通过绪论教学，使学生明确物理化学的学科性质、基本内容和学习意义，掌握物理化学中几个常用术语的涵义及物理化学的发展趋势，掌握本课程的教学要求和学习方法。

### 【重点难点】

物理化学的研究方法及基本内容，化学热力学、统计热力学和化学动力学的研究内容，重点掌握本课程的教学要求和学习方法。

第一节 物理化学的建立与发展

第二节 物理化学的目的与内容

第三节 物理化学的研究方法

第四节 物理化学的学习方法

## 第一章 气 体

### 【教学目的】

1. 掌握气体分子动理论的一些基本概念并对几个经验定律的解释
2. 掌握气体分子运动的速率分布和能量分布
3. 充分理解气体分子的几种性质及其应用
4. 明确实际气体的行为及气体的液化

### 【重点难点】

气体分子动理论的一些基本概念，气体分子运动的速率分布和能量分布，实际气体的行为。

#### 第一节 气体分子动理论

- 一、气体分子动理论的基本公式
- 二、压力和温度的统计概念
- 三、对几个经验定律的解释

#### 第二节 分子运动的速率分布

- 一、Maxwell 速率分布定律
- 二、分子速率的三个统计平均值

#### 第三节 气体分子的能量分布

- 一、分子平动能的分布
- 二、重力场中的分布

#### 第四节 气体分子的几种性质

- 一、平均自由程
- 二、分子的碰撞频率
- 三、分子的隙流

#### 第五节 实际气体和气体的液化

一、实际气体的行为 二、Van der Waals 方程式 三、气体的液化 四、压缩因子

### 【思考题】

- 1、Dalton 分压定律能否用于实际气体？为什么？
- 2、最概然速率、根均方速率和数学平均速率，三者的大小关系如何？各有什么用处？
- 3、什么是气体的隙流？研究气体隙流有何用处？
- 4、在两个体积相等、密封、绝热的容器中，装有压力相等的某理想气体，试问这两个容器中温度是否相等？

## 第二章 热力学第一定律

### 【教学目的】

1. 掌握热力学的一些基本概念
2. 明确热、功与热力学能三者的区别与联系
3. 明确准静态过程与可逆过程的意义
4. 充分理解状态函数的意义及其数学性质
5. 明确焓的定义，它和热力学能一样都是状态函数
6. 熟练掌握气体在等温、等容、等压与绝热过程中 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$ 与 $W$ 的计算
7. 掌握计算热效应的方法，熟悉掌握盖斯定律和基尔戈夫定律

### 【重点难点】

热力学的一些基本概念，各种过程 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$ 与 $W$ 的计算，绝热过程、可逆过程与最大功是本章的重点和难点。

### 第一节 热力学基本概念

一、系统和环境 二、热力学平衡态 三、状态函数 四、过程与途径 五、热和功

### 第二节 热力学第一定律

### 第三节 可逆过程与最大功

一、功与过程 二、静态过程 三、可逆过程

第四节 焓

第五节 热容

第六节 热力学第一定律对理想气体的应用

一、理想气体的热力学能和焓 二、理想气体的  $C_p$  与  $C_v$  之差  
三、绝热过程 四、Carnot 循环

第七节 焦耳—汤姆逊效应

一、Joule-Thomson 效应 二、实际气体的  $\Delta U$  和  $\Delta H$

第八节 热化学

第九节 反应热效应的计算

第十节 反应热与温度的关系

### 【思考题】

1、根据道尔顿分压定律  $p = \sum p_B$ 。可见压力具有加和性，应属于广度性质，此结论对吗？何故？

2、可逆过程有哪些基本特征？识别下列过程是否可逆？

(1) 摩擦生热。

(2) 室温、标准压力下，一杯水蒸发为同温同压的气体。

(3) 对消法测电动势。

(4) 手电筒中干电池放电使灯泡发亮。

3、判断下列说法是否正确？

(1) 状态确定后，状态函数都固定，反之亦然。

(2) 状态函数改变后，状态一定改变。

(3) 恒温过程一定是可逆过程。

## 第二章 热力学第二定律

### 【教学目的】

1. 了解一切自发过程的共同特征，明确热力学第二定律的意义
2. 明确从卡诺热机得出克劳修斯原理和熵函数的逻辑性从而理解克劳修斯不等式的重要性与熵函数的概念

3. 熟记并理解热力学函数  $S$ 、 $A$ 、 $G$  的定义与各热力学函数间的关系
4. 明确每一热力学函数只是在各自的特定条件下才能作为过程进行方向与限度的判据，熟练计算一些简单过程的  $\Delta H$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta S$  与  $\Delta G$  的计算与应用，学会设计可逆过程
5. 掌握热力学第三定律中规定熵的计算
6. 了解熵的统计意义

### 【重点难点】

熵函数的概念，热力学函数间的关系式， $\Delta H$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta S$  与  $\Delta G$  的计算与应用，可逆过程的设计。

第一节 一切自发过程的共同特征

第二节 热力学第二定律的表述

第三节 卡诺定理

第四节 熵的概念

第五节 克劳修斯不等式与熵增加原理

一、克劳修斯不等式 二、熵增加原理

第六节 熵变的计算及应用

第七节 热力学第二定律的本质与熵的统计意义

一、热力学第二定律的本质 二、熵的统计意义

第八节  $\Delta A$  及  $\Delta G$  的计算与应用

一、Helmholtz 自由能 二、Gibbs 自由能 三、 $\Delta A$  及  $\Delta G$  的计算示例

第九节 变化方向与限度的判据

第十节 热力学函数之间的基本关系式

一、基本公式 二、特性函数 三、Maxwell 关系式及其应用  
四、Gibbs-Helmholtz 方程 五、Gibbs 自由能与压力的关系

## 第十一节 热力学第三定律与规定熵

### 一、热力学第三定律 二、规定熵

#### 【思考题】

- 1、判断下列各题说法是否正确，并说明原因。
  - (1) 不可逆过程一定是自发的，而自发过程一定是不可逆的。
  - (2) 凡熵增加过程都是自发过程。
  - (3) 不可逆过程的熵永不减小。
  - (4) 某系统当内能、体积恒定时， $\Delta S < 0$  的过程不能发生。
- 2、将下列不可逆过程设计成可逆过程。
  - (1) 理想气体从压力 $p_1$ 向真空膨胀至 $p_2$ 。
  - (2) 将理想混合气体 A 和 B 分离成纯 A 和纯 B。
  - (3) 理想气体从 $p_1V_1T_1$ 经绝热不可逆变化到 $p_2V_2T_2$ 。
- 3、指出下列各过程中， $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta A$  等热力学函数哪些为零？哪些绝对值相等？
  - (1) 理想气体真空膨胀。
  - (2) 实际气体绝热可逆膨胀。
  - (3) 理想气体绝热节流膨胀。
  - (4) 理想气体等温可逆膨胀。

## 第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

#### 【教学目的】

1. 理解多组分体系中引入偏摩尔量的原由，掌握偏摩尔量的定义及其与化学势的关系，熟悉多组分体系的组成表示及其相互关系
2. 熟练掌握拉乌尔定律和亨利定律的应用
3. 掌握化学势的概念、表示式及其标准态的含义，了解理想的和非理想气体的化学势的表示式和逸度的概念
4. 明确理想溶液、稀溶液与非理想溶液三者的区别，掌握理想溶液的通性、稀溶液中各组分的化学势公式和活度的概念
5. 掌握稀溶液的依数性及其相关应用
6. 了解分配定律及萃取原理、渗透系数、超额函数的概念

## 【重点难点】

偏摩尔量, 化学势, 理想溶液的通性, 稀溶液的依数性, 逸度的概念, 活度的概念, 标准态的选用。

### 第一节 多组分系统的组成表示法

### 第二节 偏摩尔量

- 一、偏摩尔量的定义
- 二、偏摩尔量的加和公式
- 三、Gibbs-Duhem 公式——系统中偏摩尔量之间的关系

### 第三节 化学势

- 一、化学势的定义
- 二、化学势在相平衡中的应用
- 三、化学势与温度、压力的关系

### 第四节 气体物质的化学势

- 一、理想气体及其混合物的化学势
- 二、非理想气体混合物的化学势
- 三、逸度因子的求法

### 第五节 稀溶液中的两个经验定律

- 一、Raoult 定律
- 二、Henry 定律

### 第六节 理想液态混合物

- 一、理想液态混合物的定义
- 二、理想液态混合物中任一组分的化学势
- 三、理想液态混合物的通性

### 第七节 理想稀溶液的化学势

### 第八节 稀溶液的依数性

- 一、凝固点降低
- 二、沸点升高
- 三、渗透压

### 第九节 活度与活度因子

- 一、非理想液态混合物中各组分的化学势
- 二、非理想稀溶液
- 三、双液系中活度因子之间的关系

## 第十节 渗透系数、超额函数

### 一、溶剂 A 的渗透因子 二、超额函数

#### 【思考题】

1、下列说法是否正确？为什么？

- (1) 溶液的化学势等于溶液中各组分化学势之和。
- (2) 对于纯组分，则化学势等于其自由能。
- (3) 在同一溶液中，若标准态规定不同，则活度也不同。
- (4) 二组分理想溶液的总蒸气压大于任一组分的蒸气压。

2、给出下列公式的使用条件。

$$(1) SdT - Vdp + \sum n_B d\mu_B = 0$$

$$(2) \Delta_{mix} S = -R \sum_B n_B \ln x_B$$

$$(3) \Pi V = n_B RT$$

$$(4) -\ln x_A = \frac{\Pi V_{A,m}}{RT}$$

3、回答下列问题。

(1) 在稀溶液中，蒸气压降低，沸点升高，冰点下降，和渗透压现象本质上出于同一原因，请写出联系他们的关系式。

(2) 试比较下列几种状态下水的化学势哪个大？

(a)  $373\text{K}, p^\ominus, \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  和  $373\text{K}, p^\ominus, \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

(b)  $373\text{K}, 2 \times p^\ominus, \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  和  $373\text{K}, 2 \times p^\ominus, \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

(c)  $374\text{K}, p^\ominus, \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  和  $374\text{K}, p^\ominus, \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

## 第五章 相平衡

#### 【教学目的】

1. 掌握克拉贝龙方程，克拉贝龙——克劳修斯方程的意义及应用
2. 明确相、组分数和自由度的概念，掌握相律的意义，熟悉相律在相图中的应用。
3. 掌握绘制二组分相图的常用方法，能根据热分析法绘制出步冷曲线进而得出相图。

4. 能看懂和分析相图，并能用相律来说明相图中点、线、面的意义及体系在不同情况下的相变过程，掌握杠杆规则的使用
5. 掌握各种典型二组分相图分析，掌握利用相图在分离、提纯等方面的应用。
6. 了解三组分体系的组成表示方法，了解部分互溶的三液体系三组分盐水体系的相图及其应用。

### 【重点难点】

相、组分数和自由度的概念，相律，典型二组分相图分析，绘制二组分相图

#### 第一节 多相系统平衡的条件

#### 第二节 相律

#### 第三节 单组分系统的相平衡

一、单组分系统的两相平衡 二、外压与蒸汽压的关系

三、水的相图

#### 第四节 二组分系统的相图及其应用

一、理想的二组分液态混合物 二、杠杆规则 三、蒸馏（或精馏）的基本原理 四、理想的二组分液态混合物 五、部分互溶的双液系 六、不互溶的双液系 七、简单的低共熔二元相图 八、形成化合物的系统 九、固态部分互溶的二组分相图

#### 第五节 三组分系统的相图及其应用

### 【思考题】

- 1、指出下列平衡系统中的物种数、组分数、相数和自由度。
  - (1) 含有 $\text{KNO}_3$ 和 $\text{NaCl}$ 的水溶液与纯水达渗透平衡。
  - (2)  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 达平衡。
  - (3)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶于水与蒸气呈平衡，求最大物种数、组分数和自由度。
- 2、为何 $\text{CO}_2$ 钢瓶口总有白色固体存在？

3、判断下列结论是否正确？

(1) 1molNaCl溶于1升水中，在298K时只有一个平衡蒸气压。

(2) 1升水中含1molNaCl和少量KNO<sub>3</sub>，在一定条件下，当气液平衡时，温度必有定值。

(3) 纯水在临界点呈雾状，气液共存，呈两相平衡，根据相律  $f=C+2-\Phi=1+2-2=1$ 。

## 第六章 化学平衡

### 【教学目的】

1. 明确化学平衡的热力学条件及平衡常数的意义，掌握化学反应等温方程式的意义及其应用，明确  $\Delta G$  与  $\Delta G^\circ$  的区别和联系。
2. 熟练掌握平衡常数和平衡组成的计算以及理想气体反应的  $K_p^\circ$ 、 $K_p$ 、 $K_c$ 、 $K_x$  之间的换算，掌握多相化学平衡的计算。
3. 明确标准生成自由能  $\Delta G_f^\circ$  的意义，掌握  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$  的有关计算。
4. 明确各种因素对平衡的影响，重点掌握温度对平衡常数的影响——等压方程。
5. 了解非电解质溶液反应  $\Delta G^\circ$  的意义及其计算，了解液相反应平衡常数的计算。
6. 了解对同时平衡、反应耦合、近似计算的处理方法。

### 【重点难点】

化学反应等温方程式，理想气体反应的  $K_p^\circ$ 、 $K_p$ 、 $K_c$ 、 $K_x$  之间的换算，标准生成自由能  $\Delta G_f^\circ$ ，温度对平衡常数的影响——等压方程

### 第一节 化学反应的平衡条件

- 一、化学反应的平衡条件和反应进度  $\xi$  的关系
- 二、化学反应的亲势

## 第二节 反应的等温方程与平衡常数

一、气相反应的平衡常数 二、溶液中反应的平衡常数

## 第三节 多相化学平衡

## 第四节 $\Delta_r G_m^\circ$ 与平衡常数的计算

一、标准状态下反应的Gibbs自由能变化值  $\Delta_r G_m^\circ$  二、标准摩尔生成Gibbs自由能 三、Ellingham图

## 第五节 温度、压力及惰性气体对平衡的影响

一、温度对化学平衡的影响 二、压力对化学平衡的影响  
三、惰性气体对化学平衡的影响

## 第六节 同时平衡

## 第七节 反应耦合

### 【思考题】

- 1、判断下列说法是否正确？
  - (1) 某一反应的平衡常数是一个不变的常数。
  - (2) 在一定温度压力下，某反应的  $\Delta_r G_m > 0$ ，所以要选用合适的催化剂，使反应得以进行。
  - (3)  $\Delta_r G_m^\circ$  是平衡状态时自由能的变化，因为  $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_a^\circ$
- 2、 $p\text{Cl}_5(\text{g})$  分解反应，在 473K 平衡时有 48.5% 分解，在 573K 时有 97% 分解，此反应的  $\Delta_r H_m^\circ$  大于、小于还是等于零？
- 3、298K 理想气体反应  $\text{H}_2\text{O} + 3\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ ，平衡时  $K_p^\theta$ 、 $K_x$  和  $K_c^\theta$  之间的关系为什么？

## 第七章 统计热力学基础

### 【教学目的】

1. 理解统计热力学的一些基本概念
2. 掌握 Maxwell—Boltzmann 统计
3. 掌握配分函数概念，能利用配分函数计算热力学函数（内能、熵、热容）

4. 了解自由能函数和热函数计算简单反应的平衡常数。

### 【重点难点】

Maxwell—Boltzmann 统计，配分函数，利用配分函数计算热力学函数，分子的全配分函数的计算

#### 第一节 统计分布的基本知识

一、统计热力学的研究方法和目的  
二、统计系统的分类  
三、统计热力学的基本假定

#### 第二节 Maxwell—Boltzmann 统计

一、定位系统的最概然分布  
二、 $\alpha$ 、 $\beta$  值的推导  
三、Boltzmann 公式的讨论——非定位系统的最概然分布  
四、Boltzmann 公式的其他形式  
五、摘取最大项法及其原理

#### 第三节 配分函数

一、配分函数的定义  
二、配分函数与热力学函数的关系  
三、配分函数的分离

#### 第四节 配分函数对热力学函数的贡献

一、原子核配分函数  
二、电子配分函数  
三、平动配分函数  
四、单原子理想气体的热力学函数  
五、转动配分函数  
六、振动配分函数

#### 第五节 分子的全配分函数的计算

#### 第六节 用配分函数计算理想气体反应的平衡常数

一、化学平衡系统的公共能量标度  
二、从自由能函数计算平衡函数  
三、热函数  
四、从配分函数求平衡常数

### 【思考题】

1、在两个不同的盒子中，每盒均放置 4 个球，现有 4 个红球和 4 个白球可供选择，问有多少种放法？

2、对一维振动物子，振动能  $E_v \geq E_j$  的粒子数所占的百分数为多少？（ $j$  为振动量子数）

3、CO 和  $N_2$  分子的质量  $m$  相同， $\Theta^v \gg 298K$ ，电子均处于非简并的最低能级，两种分子的转动惯量相同。但两种分子的理想气体在 298K， $p^\ominus$  时的摩尔统计熵不同，原因何在？哪个熵较大？

4、理想气体 X 分子包括  $n$  个原子，已知：（1）X 在低温时和  $N_2$  有相同的  $C_{p,m}$ 。（2）在高温时 X 的  $C_{p,m}$  比  $N_2$  的  $C_{p,m}$  高  $25.10J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ，

请说明X分子的结构。（设高温时振动服从能量均分能量原理，低温时振动不激发）

## 第八章 电解质溶液

### 【教学目的】

1. 掌握法拉第定律、理解在外电场作用下溶液中的迁移情况。
2. 明确电导、电导率、摩尔电导率、极限摩尔电导率等概念。
3. 明确离子迁移数和离子淌度的概念。
4. 掌握离子独立移动定律，熟悉电导测定的原理及其运用。
5. 明确离子强度、离子活度、平均活度和平均活度因子的概念。
6. 了解强电解质溶液的离子互吸理论及电导理论的基本观点。

### 【重点难点】

法拉第定律，电导，电导率，摩尔电导率，极限摩尔电导率，离子迁移数，电解质溶液的平均活度及活度因子

#### 第一节 电化学中的基本概念和电解定律

- 一、原电池和电解池                      二、Faraday 电解定律

#### 第二节 离子的电迁移和迁移数

- 一、离子的电迁移现象              二、离子的电迁移率和迁移数
- 三、离子迁移数的测定

#### 第三节 电解质溶液的电导

- 一、电导、电导率、摩尔电导率      二、电导的测定
- 三、电导率、摩尔电导率与浓度的关系      四、离子独立移动定律和离子的摩尔电导率
- 五、电导测定的一些应用

#### 第四节 电解质溶液的平均活度及活度因子

- 一、电解质的平均活度和平均活度因子      二、离子强度

#### 第五节 强电解质溶液理论简介

一、Debye-Hückel 离子互吸理论      二、Debye-Hückel-  
Onsager 电导理论

**【思考题】**

1、无限稀释时，HCl、KCl和NaCl三种溶液在相同温度、相同浓度、相同电位梯度下，三种溶液中Cl<sup>-</sup>的运动速度是否相同？三种溶液中Cl<sup>-</sup>的迁移数是否相同？

2、设某浓度时CuSO<sub>4</sub>的摩尔电导率为 $1.4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ，若在该溶液中加入 1m<sup>3</sup>的纯水，这时CuSO<sub>4</sub>的摩尔电导率将如何变化？

3、下列电解质溶液中，离子平均活度系数最小的是（设浓度都是 0.01mol.Kg<sup>-1</sup>）

(a)ZnSO<sub>4</sub>      (b)CaCl<sub>2</sub>      (c)KCl      (d)LaCl<sub>3</sub>

4、影响难溶盐溶解度主要有哪些因素？将 BaSO<sub>4</sub> 溶于下列溶液中，请按溶解度次序由小到大排列出来。

(a)0.1mol.dm<sup>-3</sup>NaCl      (b) 0.1mol.dm<sup>-3</sup>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
(c)H<sub>2</sub>O      (d) 0.1mol.dm<sup>-3</sup>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

## 第九章 可逆电池的电动势及其应用

**【教学目的】**

1. 明确可逆电池与不可逆电池、化学电池与浓差电池的概念。
2. 熟练地掌握从所给电池、电极写出有关的化学反应方程以及根据所给化学反应设计原电池。
3. 掌握电池反应热力学函数的改变  $\Delta G$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $Q_R$ 与电功、电动势之间的关系及计算方法，熟练掌握能斯特方程及其应用。
4. 了解电池电动势产生的原因，熟悉电化学的惯用符号，了解双电层的结构。
5. 熟悉标准氢电极及几种参比电极的组成和用途，掌握可逆电极的几种类型以及从电极电势计算电池电动势的方法。
6. 明确浓差电池的特性，了解液体接界电势的计算方法。

7. 熟悉测定电池电动势的原理及其应用。

### 【重点难点】

电池表示式与电池反应的“互译”， $\Delta G$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $Q_r$ 与电功、电动势之间的计算方法，能斯特方程，双电层的结构，浓差电池，接界电势的计算

#### 第一节 可逆电池与不可逆电池

一、可逆电池      二、可逆电极和电极反应

#### 第二节 电动势的测定

一、对消法测电动势      二、标准电池

#### 第三节 可逆电池的书写方法及电动势的取号

一、可逆电池的书写方法      二、可逆电池电动势的取号

#### 第四节 可逆电池的热力学

一、Nernst方程      二、由标准电动势 $E^\ominus$ 求电池反应的平衡常数  
三、由电动势 $E$ 及其温度系数求反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$

#### 第五节 电动势产生的机理

一、电极与电解质溶液界面间电势差的形成      二、接触电势  
三、液体接界电势      四、电池电动势的产生

#### 第六节 电极电势和电池电动势

一、标准电极电势——标准氢电极      二、电池电动势的计算

#### 第七节 电动势测定的应用

一、求电解质溶液的平均活度因子      二、求难溶盐的活度积  
三、pH的测定

### 【思考题】

1、标准电极电势等于电极与周围活度为1的电解质之间的电势差，这说法对吗？为什么？

2、为什么用  $\text{Zn(s)}$ 和  $\text{Ag(s)}$ 插在  $\text{HCl}$  溶液中所构成的原电池是不可逆电池？

3、在测量可逆电池电动势时，为什么要用对消法测定？

4、盐桥有何作用？为什么它不能完全消除液接电势，而只是把液接电势降低到可以忽略不计？

## 第十章 电解与极化作用

### 【教学目的】

1. 了解电解、分解电压和析出电位的意义与用途。
2. 理解产生极化作用的原因、浓差极化、电化学极化、超电势的概念。
3. 理解塔菲尔（Tafel）公式的由来，了解氢析出的迟缓放电理论和复合理论。
4. 掌握电解时在阴极和阳极上反应的一般规律。
5. 了解金属的电化学腐蚀机理防腐蚀的原理。
6. 了解几种类型化学电源的性能及其用途。

### 【重点难点】

浓差极化，电化学极化，超电势，析出电位，电化学的应用

#### 第一节 分解电压

#### 第二节 极化作用

一、浓差极化      二、电化学极化      三、极化曲线——超电势的测定      四、氢超电势

#### 第三节 电解时电极上的竞争反应

一、金属的析出与氢的超电势      二、金属离子的分离  
三、电解过程的一些其他应用

#### 第四节 金属的腐蚀与防腐与金属的钝化

一、金属的电化学腐蚀      二、金属的防腐      三、金属的钝化

## 第五节 化学电源

### 一、燃料电池 二、蓄电池

#### 【思考题】

- 1、什么叫电解池的理论分解电压？实际测量所得的分解电压与理论分解电压差别何在？
- 2、如何计算氢超电势？在电解过程中怎样利用氢超电势？
- 3、在电解过程中，阴、阳离子分别在阳、阴极析出的先后次序有何规律？
- 4、电化腐蚀主要有哪些类型？在盛水的铁锅中，为什么在水面周围比在水下的部分首先生锈？

## 第十一章 化学动力学基础（一）

#### 【教学目的】

1. 明确反应分子数与反应级数的区别与联系。
2. 熟悉反应速率表示法以及简单反应的浓度与时间的关系式。
3. 了解反应速率的实验测定法。
4. 对于对峙反应、平行反应和连串反应的动力学公式应着重了解速率方程式的建立以及时间——浓度关系式。
5. 掌握阿累尼乌斯经验公式和活化能的定义，并能从实验数据计算阿累尼乌斯活化能。
6. 掌握稳态近似法、平衡浓度近似法和速控步法拟定反应机理，明确探索反应机理的一般方法。
7. 了解链反应的特征与爆炸反应的机理。

#### 【重点难点】

反应分子数，反应级数，简单级数的计算，对峙反应，平行反应，连串反应，温度对反应速率的影响，稳态近似法、平衡浓度近似法和速控步法拟定反应机理

### 第一节 化学反应速率表示法

## 第二节 化学反应的速率方程

### 一、基元反应和非基元反应

### 二、反应的级数、反应分子数和反应的速率常数

## 第三节 具有简单级数的反应

### 一、一级反应

### 二、二级反应

### 三、三级反应

### 四、零级反应和准级反应

### 五、反应级数的测定法

## 第四节 几种典型的复杂反应

### 一、对峙反应

### 二、平行反应

### 三、连续反应

## 第五节 温度对反应速率的影响

### 一、速率常数与温度的关系

### 二、反应速率与温度关系的几种类型

## 第六节 关于活化能

### 一、活化能概念的进一步说明

### 二、活化能与温度的关系

### 三、活化能的估算

## 第七节 链反应

### 一、直链反应

### 二、支链反应

## 第八节 拟定反应历程的一般方法

### 【思考题】

- 1、请判断下列说法是否正确？
  - (1) 反应级数等于反应分子数。
  - (2) 反应级数不一定是简单的正整数。
  - (3) 具有简单级数的反应是基元反应。
  - (4) 反应分子数只能是正整数，一般不会大于 3。
- 2、对于一级反应，列式表示反应物反应掉  $1/n$  时所需时间。
- 3、阿仑尼乌斯经验式的适用条件是什么？实验活化能  $E_a$  对于基元反应和复杂反应含义有何不同？

## 第十二章 化学动力学基础（二）

## 【教学目的】

1. 明确化学反应的碰撞理论的基本论点，弄清公式的推导思路。
2. 明确过渡态理论的基本论点，弄清公式的推导思路，能对碰撞理论与过渡态理论作一比较，对于阿累尼乌斯经验活化能，碰撞理论活化能（阈能）和过渡态理论活化能（能垒）的概念和三者的相互关系要明确。
3. 了解单分子反应的林德曼机理。
4. 对于分子反应动态学，快速反应的研究方法及溶液中的反应的概况有初步的了解。
5. 了解光化反应的基本规律以及光化反应动力学方程的推求。
6. 明确催化作用的基本特征，熟悉有关催化反应的一些基本术语。

## 【重点难点】

碰撞理论，过渡态理论，阈能，势能垒，活化熵，活化焓，快速反应的研究方法，光化学反应，催化作用

### 第一节 碰撞理论

- 一、双分子的互碰频率和速率常数的推导
- 二、硬球碰撞模型
- 三、反应阈能与实验活化能的关系
- 三、概率因子

### 第二节 过渡态理论

- 一、势能面
- 二、由过渡态理论计算反应的速率常数

### 第三节 单分子反应理论

### 第四节 溶液中进行的反应

- 一、溶剂对反应速率的影响——笼效应
- 二、原盐效应
- 三、由扩散控制的反应

### 第五节 快速反应的测试手段

一、弛豫法      二、闪光光解

### 第六节 光化学反应

一、光化学反应与热化学反应的区别

二、光化学反应的初级过程和次级过程

三、光化学最基本定律      四、量子产率      五、光化学反应动力学

六、光化学平衡和热化学平衡      七、感光反应、化学发光

### 第七节 催化反应动力学

一、催化剂与催化作用      二、均相酸碱催化      三、络合催化

四、酶催化反应

#### 【思考题】

1、阈值的物理意义是什么？它与阿仑尼乌斯经验活化能在数值上的关系如何？

2、过渡态理论中势能垒值 $E_a$ 与零点能差值 $E_0$ 有何关系？

3、过渡态理论和碰撞理论各有什么优点和不足之处？

4、什么是弛豫时间？不同级数的对峙反应其弛豫时间的计算公式有何不同？

5、溶剂对反应速率的影响主要表现在哪些方面？什么叫笼效应？什么叫原盐效应？

## 第十三章 表面物理化学

#### 【教学目的】

1. 明确表面自由能、表面张力的概念。

2. 明确弯曲液面下的附加压力和弯曲液面上的饱和蒸汽压的概念，掌握拉普拉斯公式和开尔文公式的应用，并能解释一些常见的表面现象。

3. 掌握吉布斯公式的意义与计算。

4. 了解几种重要的表面现象（润湿与铺展、乳化与加溶起泡、消泡与去污）。

5. 明确什么是表面活性物质，了解表面活性剂的分类及其用途。
6. 了解物理吸附与化学吸附与催化作用间的关系。
7. 了解气——固相催化反应的几种机理。

### 【重点难点】

表面自由能，表面张力，拉普拉斯公式和开尔文公式的应用，吉布斯公式的计算，膜，固体表面吸附，气—固相表面催化反应

#### 第一节 表面张力和表面 Gibbs 自由能

一、表面张力 二、表面热力学的基本公式 三、界面张力与温度的关系 四、溶液的表面张力与溶液浓度的关系

#### 第二节 弯曲表面现象

一、弯曲表面上的附加压力 二、Young-Laplace 公式  
三、弯曲表面上的蒸气压

#### 第三节 溶液的表面吸附

一、溶液的表面吸附 二、Gibbs 吸附等温式的推导

#### 第四节 液-液界面的性质

一、液-液界面的铺展 二、单分子表面膜 三、表面压  
四、不溶性表面膜的一些应用

#### 第五节 膜

一、L-B 膜的形成 二、生物膜简介

#### 第六节 润湿作用

一、粘湿过程 二、浸湿过程 三、铺展过程  
四、接触角与润湿方程

#### 第七节 表面活性剂及作用

一、表面活性剂的分类 二、表面活性剂的 HLB 值

三、表面活性剂在水中的溶解度 四、表面活性剂的一些重要作用及其应用

#### 第八节 固体表面吸附

一、固体表面的特点 二、吸附等温线 三、Langmuir 等温式 四、混合气体的 Langmuir 吸附等温线 五、吸附现象的本质 六、化学吸附热 七、影响气-固界面吸附的主要因素 八、固体在溶液中的吸附

#### 第九节 气-固相表面催化反应

一、化学吸附与催化反应 二、气-固相表面催化反应速率

#### 【思考题】

- 1、纯液体、溶液和固体，它们各采用什么方法来降低表面能以达到稳定状态？这种现象在日常生活中有何应用？
- 2、人工降雨的原理是什么？
- 3、为什么会发生毛细凝结现象？为什么有机蒸馏时要加沸石？
- 4、为什么吸附法测固体比表面的实验一般在比压 0.05-0.35 之间进行？

### 第十四章 胶体分散系统及大分子溶液

#### 【教学目的】

1. 了解溶胶的一般制备与净化方法。
2. 了解溶胶的动力学性质，光学性质，掌握溶胶的电学性质。
3. 明确胶团结构的几个组成部分及其表示方法，了解溶胶的稳定性和聚沉作用。
4. 了解大分子溶液的性质和相对分子量的测定。
5. 了解唐南平衡及其意义。

#### 【重点难点】

胶团的结构，溶胶的电学性质，双电层理论和  $\zeta$  电势，胶体的聚沉，乳状液，唐南平衡

### 第一节 胶体分散体系的特性

一、分散系统的分类 二、胶团的结构

### 第二节 溶胶的制备与净化

一、溶胶的制备 二、溶胶的净化

三、溶胶的形成条件和老化机理 四、均分散胶体的制备和应用

### 第三节 溶胶的动力性质

一、Brown 运动 二、扩散和渗透压 三、沉降和沉降平衡

### 第四节 溶胶的光学性质

一、Tyndall 效应和 Rayleigh 公式

二、超显微镜的基本原理和粒子大小的测定

### 第五节 溶胶的电学性质

一、电动现象 二、电泳 三、电渗

四、沉降电势和流动电势

### 第六节 双电层理论和 $\zeta$ 电势

### 第七节 胶体的聚沉和稳定性

一、溶胶的稳定性 二、影响聚沉作用的一些因素

三、胶体稳定性的 DLVO 理论大意 四、高分子化合物对溶胶的絮凝和稳定作用

### 第八节 乳状液

一、两种乳状液——O/W 型和 W/O 型乳状液 二、乳化剂的作用 三、乳状液的不稳定性

### 第九节 凝胶

一、凝胶的分类 二、凝胶的形成 三、凝胶的性质

## 第十节 大分子溶液

- 一、大分子溶液的界定
- 二、大分子的平均摩尔质量
- 三、聚合物摩尔质量的测定方法
- 四、聚合物的分级

## 第十一节 大分子溶液的渗透压和唐南平衡

- 一、Donnan 平衡
- 二、聚电解质溶液的渗透压

## 第十二节 纳米粒子

- 一、纳米系统是典型的介观系统
- 二、纳米粒子的结构和特性
- 三、纳米粒子的制备
- 四、自组织技术
- 五、模板合成技术
- 六、纳米材料的应用

### 【思考题】

- 1、用 $\text{As}_2\text{O}_3$ 与略过量的 $\text{H}_2\text{S}$ 制成的硫化砷 $\text{As}_2\text{S}_3$ 溶胶，试写出其胶团的表达式。
- 2、丁铎尔效应是由光的什么作用引起的？其强度与入射光波长有什么关系？粒子大小范围在什么区间内可观察到丁铎尔效应？
- 3、试解释下列问题：
  - (1) 江河如海处，为什么常形成三角洲？
  - (2) 明矾为何能使混浊的水澄清？
  - (3) 做豆腐时“点浆”的原理是什么？哪几种盐溶液可用来点浆？
  - (4) 蒸鸡蛋时忘了加盐或蒸的时间太长，将会出现什么现象？为什么？

### 【课程考试】

本课程分物理化学（I）和物理化学（II）。每学期期末进行考试，实行教考分离。考试方式采取闭卷形式。期末考试成绩（占70%）+ 平时成绩（占30%）=总评成绩。期末考试主要考查物理化学的基本概念、基本理论和基本知识，测评学生的理解、判断、分析、应用、综合等能力。题型分为单选题、填空题、证明题、绘图题和计算题。平时成绩则依据学生的出勤情况、课堂回答问题情况、课堂作业以及课堂表现等综合评定。

### 四、使用教材与教学参考书目

### 【使用教材】

傅献彩、沈文霞、姚天扬等编：《物理化学》（上、下册），高教出版社，2006年，第五版

### 【教学参考书目】

- 1、傅献彩、沈文霞、姚天扬等编：《物理化学》（上、下册），高教出版社，1990年，第四版
- 2、万洪文、詹正坤编：《物理化学》，高教出版社，2001年
- 3、高师院校教材：上海师大等五校合编《物理化学》（上、下册），高教出版社，2002年，第四版
- 4、印永嘉等编：《物理化学简明教程》，高教出版社，1998年，第三版
- 5、W. J. Moore: 《Physical Chemistry》 5th. Ed. 1978
- 6、P. W. Atkins: 《Physical Chemistry》 7th. Ed. 2002