

目 录

符号表

绪论	1
0.1 物理化学的研究内容和研究方法	1
0.2 物理化学的发展与应用	2
0.3 物理量、数值和单位	3
0.4 物理化学课程的学习问题	4
第一章 热力学第一定律	5
1.1 气体的性质	5
1.1.1 理想气体的性质	5
1.1.2 分子间的相互作用力*	9
1.1.3 实际气体的状态方程*	9
1.1.4 实际气体的液化与临界现象	10
1.2 热力学基本概念	13
1.2.1 系统与环境	13
1.2.2 系统的宏观性质	14
1.2.3 状态和状态函数	14
1.2.4 平衡态	15
1.2.5 过程与途径	16
1.2.6 热和功	17
1.3 热力学第一定律及其应用	18
1.3.1 热力学能	18
1.3.2 热力学第一定律的表述	18
1.3.3 体积功	18
1.3.4 恒容热、恒压热与焓	19
1.3.5 焦耳实验与理想气体的热力学能与焓	21
1.4 单纯 pVT 变化的过程热	22
1.4.1 热容和摩尔热容	22
1.4.2 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系	24
1.4.3 ΔU 和 ΔH 的计算	24
1.4.4 过程热的计算	25

1.5 可逆过程与理想气体的绝热可逆过程.....	26
1.5.1 可逆过程.....	26
1.5.2 理想气体的恒温可逆过程.....	29
1.5.3 理想气体的绝热可逆过程.....	30
1.6 相变焓.....	31
1.6.1 相变焓.....	31
1.6.2 相变焓与温度关系.....	32
1.7 反应焓.....	34
1.7.1 反应进度.....	34
1.7.2 反应的恒压热和恒容热.....	35
1.7.3 标准摩尔反应焓.....	36
1.7.4 反应焓的计算.....	38
1.7.5 反应焓与温度的关系—基希霍夫公式.....	42
1.7.6 最高火焰温度和最高爆炸温度*.....	43
1.8 节流膨胀-实际气体的热力学能和焓.....	44
1.8.1 节流过程.....	45
1.8.2 焦耳-汤姆逊系数与实际气体的热力学能和焓.....	46
1.8.3 制冷机和热泵的工作原理*.....	47
基本要求.....	47
习题.....	47
第二章 热力学第二定律和热力学第三定律.....	53
2.1 热力学第二定律.....	53
2.1.1 自发过程的共同特征.....	53
2.1.2 热力学第二定律.....	54
2.2 卡诺定理.....	55
2.2.1 热机效率.....	55
2.2.2 卡诺循环.....	55
2.2.3 卡诺定理.....	56
2.2.4 卡诺定理的推论.....	57
2.3 熵.....	57
2.3.1 任意可逆循环的热温商与熵的定义.....	57

2.3.2 克劳修斯不等式.....	59
2.3.3 熵增原理.....	59
2.3.4 熵的意义.....	60
2.4 熵变的计算.....	61
2.4.1 环境熵变.....	61
2.4.2 单纯 pVT 变化过程.....	61
2.4.3 相变过程.....	65
2.4.4 化学反应过程.....	68
2.5 热力学第三定律.....	69
2.5.1 能斯特热定理.....	69
2.5.2 热力学第三定律的普朗克说法.....	70
2.5.3 热力学第三定律.....	70
2.5.4 规定摩尔熵和标准摩尔熵.....	70
2.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数及过程方向性的判据.....	71
2.6.1 亥姆霍兹函数.....	71
2.6.2 吉布斯函数.....	72
2.6.3 过程自发方向性的判据小结.....	73
2.7 热力学基本方程及麦克斯韦关系.....	73
2.7.1 热力学基本方程.....	73
2.7.2 麦克斯韦关系式*.....	74
2.7.3 其他重要关系式.....	75
2.8 ΔA 及 ΔG 的计算.....	76
2.8.1 单纯 pVT 变化过程.....	76
2.8.2 相变过程.....	77
2.8.3 化学反应过程.....	79
2.9 热力学第二定律应用示例.....	83
2.9.1 克拉佩龙方程.....	83
2.9.2 克劳修斯-克拉佩龙方程.....	84
2.9.3 外压对纯物质凝聚相饱和蒸气压的影响*.....	85
2.10 非平衡态热力学简介*.....	87
基本要求.....	91

习题	91
第三章 多组分系统热力学	97
3.1 偏摩尔量	97
3.1.1 偏摩尔量的定义	98
3.1.2 广度量与偏摩尔量的关系	98
3.1.3 不同组分同一偏摩尔量之间的关系(吉布斯-杜亥姆方程)*	99
3.1.4 不同偏摩尔量之间的关系	99
3.1.5 偏摩尔量的实验测定方法	99
3.2 化学势与多组分系统的热力学基本方程	100
3.2.1 化学势的定义	100
3.2.2 多组分系统的热力学基本方程	100
3.2.3 化学势判据	101
3.3 气体物质的化学势	102
3.3.1 理想气体的化学势	102
3.3.2 实际气体的化学势	103
3.4 拉乌尔定律和亨利定律	103
3.1.1 拉乌尔定律	104
3.1.2 亨利定律	104
3.1.3 拉乌尔定律与亨利定律对比	105
3.5 理想液态混合物任意组分的化学势及其应用	105
3.5.1 理想液态混合物的定义	106
3.5.2 理想液态混合物任一组分的化学势	106
3.5.3 理想液态混合物的混合性质	107
3.6 理想稀溶液各组分的化学势及其应用	108
3.6.1 溶剂的化学势	108
3.6.2 溶质的化学势	108
3.6.3 化学势表示式在萃取平衡中应用—分配定律的导出	109
3.7 理想稀溶液的依数性	110
3.7.1 蒸气压降低	110
3.7.2 凝固点降低(析出固体为纯溶剂)	110
3.7.3 沸点升高(溶质不挥发)	111

3.7.4 渗透压	112
3.8 实际液态混合物和实际溶液各组分的化学势	114
3.8.1 实际液态混合物各组分的化学势表示式	114
3.8.2 实际溶液中溶剂和溶质的化学势表示式	115
3.8.3 电解质溶液的性质	116
基本要求	116
习题	116
第四章 化学平衡	119
4.1 化学反应的平衡条件	119
4.2 标准平衡常数 K^\ominus 的定义与不同表示形式	120
4.2.1 标准平衡常数的定义	120
4.2.2 不同反应系统 K^\ominus 的表示形式	120
4.3 标准平衡常数及平衡组成的计算	122
4.3.1 标准平衡常数的计算	122
4.3.2 平衡转化率的计算	125
4.4 化学反应的恒温方程	126
4.5 化学反应的恒压方程 — 温度对化学平衡的影响	128
4.5.1 化学反应的恒压方程	128
4.5.2 恒压方程的应用	128
4.6 影响化学平衡的其他因素	130
4.6.1 压力的影响	130
4.6.2 惰性气体的影响	131
4.7 同时反应平衡组成的计算*	132
基本要求	133
习题	133
第五章 相平衡	138
5.1 相律	138
5.1.1 基本概念	138
5.1.2 相律的表述	139
5.1.3 注意事项与应用	140

5.2 单组分系统相图.....	141
5.2.1 水的相图.....	141
5.2.2 单组分系统的典型相图.....	143
5.2.3 单组分系统较为复杂的相图.....	143
5.2.4 超临界流体萃取*.....	144
5.2.5 高级相变*.....	144
5.3 二组分系统液态完全互溶的气-液平衡相图.....	145
5.3.1 二组分系统液态完全互溶的蒸气压-组成图.....	145
5.3.2 二组分系统液态完全互溶的沸点-组成图.....	149
5.3.4 杠杆规则*.....	150
5.3.5 精馏与分离原理*.....	151
5.4 二组分液态部分互溶及完全不互溶系统的气-液平衡相图.....	152
5.4.1 二组分液态部分互溶系统的平衡相图.....	152
5.4.2 二组分液态完全不互溶系统的平衡相图.....	154
5.5 二组分系统的液-固平衡相图.....	155
5.5.1 液-固系统相图的实验测定方法.....	155
5.5.2 固态完全不互溶系统的典型相图.....	158
5.5.3 重结晶提纯原理.....	158
5.5.4 固态部分互溶系统的典型相图.....	159
5.5.5 固态完全互溶系统的典型相图.....	160
5.6 二组分液-固系统形成化合物的相图和复杂系统的相图分析.....	161
5.6.1 形成稳定化合物系统的典型相图.....	161
5.6.2 形成不稳定化合物系统的典型相图.....	162
5.6.3 铁-碳相图与淬火工艺.....	163
5.6.4 二组分系统相图的特点与分析.....	163
5.7 三组分系统相图*.....	167
5.7.1 等边三角形坐标表示法.....	167
5.7.2 部分互溶的三液体系统.....	167
5.7.3 水盐系统.....	168
基本要求.....	169
习题.....	170

第六章 化学反应动力学.....	176
6.1 动力学的基本概念.....	176
6.1.1 化学反应速率.....	176
6.1.2 反应机理与基元反应.....	178
6.1.3 基元反应的质量作用定律.....	178
6.1.4 反应的速率方程与反应级数.....	179
6.2 具有简单级数反应的特点.....	180
6.2.1 零级反应.....	180
6.2.2 一级反应.....	181
6.2.3 二级反应.....	181
6.2.4 n 级反应.....	183
6.3 反应级数的确定方法.....	184
6.3.1 积分法.....	184
6.3.2 微分法.....	186
6.3.3 半衰期法.....	187
6.3.4 隔离法.....	188
6.4 温度对反应速率的影响.....	189
6.4.1 反应速率随温度变化的一般规律.....	189
6.4.2 阿仑尼乌斯方程.....	190
6.4.3 活化能的理论解释.....	191
6.5 典型的复合反应.....	193
6.5.1 对行反应.....	193
6.5.2 平行反应.....	194
6.5.3 连串反应.....	196
6.6 复杂反应的速率方程.....	196
6.6.1 复杂反应速率的近似处理方法.....	197
6.6.2 链反应.....	198
6.6.3 爆炸与支链反应.....	200
6.7 反应速率理论简介.....	201
6.7.1 单分子反应理论.....	201
6.7.2 反应碰撞理论.....	202

6.7.3 过渡状态理论.....	204
6.8 光化学反应.....	207
6.8.1 光物理过程.....	207
6.8.2 光化学定律.....	208
6.8.3 光敏反应.....	209
6.8.4 光化学反应动力学.....	210
6.9 催化反应.....	211
6.9.1 催化反应的基本概念.....	211
6.9.2 催化作用的基本特征.....	211
6.9.3 均相催化反应.....	212
6.9.4 多相催化反应.....	213
6.10 溶液中的反应.....	214
6.10.1 溶液中反应的特点.....	214
6.10.2 溶液中反应的动力学方程.....	215
6.10.3 影响溶液中反应的其它因素.....	216
6.11 化学动力学的其它领域*.....	217
6.11.1 化学振荡反应.....	217
6.11.2 快反应.....	218
6.11.3 交叉分子束技术.....	219
6.11.4 分子反应动力学理论方法.....	219
基本要求.....	220
习题.....	220
第七章 电化学.....	229
7.1 电化学基本概念.....	229
7.1.1 导体的分类.....	229
7.1.2 原电池与电解池.....	229
7.1.3 法拉第定律.....	230
7.1.4 离子的电迁移率和迁移数.....	231
7.2 电导率和摩尔电导率及其应用.....	233
7.2.1 电导、电导率、摩尔电导率的定义.....	233
7.2.2 电导和电导率的测定.....	234

7.2.3 电导率和摩尔电导率与浓度的关系.....	234
7.2.4 离子独立运动定律.....	235
7.2.5 电导测定的应用.....	236
7.3 电解质溶液的热力学性质.....	237
7.3.1 离子的平均活度和平均活度系数.....	237
7.3.2 离子互吸理论*.....	239
7.3.3 德拜-休克尔极限公式与离子强度.....	239
7.4 可逆电池与电池电动势.....	240
7.4.1 原电池电极反应及原电池图示方法.....	240
7.4.2 可逆电池.....	241
7.4.3 电池电动势及其测定方法.....	241
7.4.4 韦斯顿标准电池.....	242
7.5 原电池热力学.....	242
7.5.1 电池反应的吉布斯函数与电池电动势的关系.....	242
7.5.2 电池电动势与各组分活度间的关系—能斯特方程.....	243
7.5.3 原电池其它热力学量的计算.....	243
7.6 电极电势与电极的种类.....	245
7.6.1 电池电动势与电极电势.....	245
7.6.2 标准氢电极与电极电势公式.....	245
7.6.3 电极的种类.....	247
7.6.4 电池电动势的计算.....	248
7.7 电池设计原理与应用.....	249
7.7.1 电池设计原理.....	249
7.7.2 浓差电池与液接电势.....	250
7.7.3 反应平衡常数的计算.....	252
7.7.4 离子平均活度因子的计算.....	253
7.7.5 其它应用.....	253
7.8 电极极化与电解.....	254
7.8.1 分解电压.....	254
7.8.2 电极极化与超电势.....	255
7.8.3 电解时的电极反应.....	257

7.8.4 电解的应用	257
7.9 应用电化学*	257
7.9.1 化学电源	257
7.9.2 金属的电化学腐蚀与防护	260
基本要求	261
习题	261
第八章 界面现象	266
8.1 表(界)面张力与高度分散系统的热力学	266
8.1.1 表面吉布斯函数与表面张力	266
8.1.2 含界面积的热力学基本方程	267
8.1.3 界面张力的影响因素	268
8.2 润湿现象与表面膜	269
8.2.1 润湿现象与杨氏方程	269
8.2.2 润湿过程热力学	271
8.2.3 润湿的应用	271
8.2.4 表面膜*	272
8.3 弯曲液面的性质与亚稳态现象	273
8.3.1 弯曲液面的附加压力	273
8.3.2 毛细管现象	274
8.3.3 弯曲液面的饱和蒸气压	276
8.3.4 亚稳态与新相的形成	278
8.4 固体表面过程	280
8.4.1 物理吸附与化学吸附	280
8.4.2 吸附量与吸附等温线	281
8.4.3 单分子吸附层理论—兰格缪尔吸附等温	282
8.4.4 多分子吸附层理论—BET 吸附等温式*	283
8.4.5 其它的吸附等温式*	284
8.5 液体表面过程	284
8.5.1 溶液表面的吸附现象与表面超量	284
8.5.2 吉布斯吸附等温式	285
8.5.3 表面活性剂	287

8.6 吸附热力学与动力学*	289
8.6.1 吸附热力学	289
8.6.2 斯吸动力学	290
基本要求	291
习题	291
第九章 胶体与纳米科学	295
9.1 胶体的分类与制备	295
9.1.1 胶体的分类	295
9.1.2 胶体的制备	295
9.2 胶体的光学和动力性质	297
9.2.1 胶体的光学性质	297
9.2.2 胶体的动力性质	298
9.2.3 胶体的流变性质*	300
9.3 胶体的电学性质	301
9.3.1 胶体的电学性质	301
9.3.2 扩散双电层理论	303
9.3.3 憎液胶体的胶团结构	304
9.3.4 流动电势的计算	305
9.4 胶体的稳定性与聚沉	306
9.4.1 胶体的稳定性	306
9.4.2 电解质对胶体的聚沉作用	307
9.4.3 高分子化合物对胶体的作用	309
9.5 高分子溶液*	310
9.5.1 高分子物质的摩尔质量	310
9.5.2 高分子溶液的的粘度	311
9.5.3 高分子非电解质溶液的渗透压	311
9.5.4 高分子电解质溶液的渗透压—唐南平衡	312
9.5.5 高分子的其它性质	313
9.6 粗分散系统	314
9.6.1 乳状液	314
9.6.2 泡沫	317

9.6.3 悬浮液.....	317
9.6.4 气胶体.....	318
9.7 纳米科学与胶体*.....	318
9.7.1 纳米粒子的特性.....	318
9.7.2 纳米材料的制备技术.....	349
9.7.3 纳米材料的应用.....	350
基本要求.....	321
习题.....	321
第十章 统计热力学.....	325
10.1 统计热力学基本概念.....	325
10.1.1 统计系统的分类.....	325
10.1.2 分子的运动形式和能级.....	326
10.1.3 能级分布、微观状态与微态数.....	330
10.1.4 热力学概率.....	330
10.2 玻尔兹曼熵定理.....	331
10.2.1 玻尔兹曼熵定理.....	331
10.2.2 能级分布微态数的计算.....	332
10.3 玻尔兹曼统计.....	334
10.3.1 最概然分布.....	334
10.3.2 撷取最大项原理.....	335
10.3.3 玻尔兹曼分布公式.....	337
10.3.4 波色-爱因斯坦和费米-狄拉克统计分布.....	339
10.3.5 配分函数与玻耳兹曼分布式.....	339
10.3.6 热力学基本函数与配分函数的关系.....	339
10.4 分子的配分函数.....	340
10.4.1 配分函数的性质.....	341
10.4.2 平动配分函数.....	342
10.4.3 转动配分函数.....	342
10.4.4 振动配分函数.....	344
10.4.5 电子和核运动的配分函数.....	345
10.5 理想气体的热力学基本函数.....	346

10.5.1 热力学能与配分函数的关系.....	346
10.5.2 摩尔恒容热容与配分函数的关系.....	347
10.5.3 熵与配分函数的关系.....	348
10.5.4 理想气体的标准摩尔焓函数.....	350
10.5.5 理想气体的标准摩尔吉布斯自由能函数.....	351
10.6 理想气体反应平衡常数的计算.....	351
10.6.1 利用标准摩尔吉布斯自由能函数计算.....	351
10.6.2 利用配分函数计算.....	352
10.6.3 过渡状态理论中速率常数计算式的理论推导.....	354
基本要求.....	355
习题.....	355
附录一 主要参考书目.....	360
附录二 国际单位制(SI)的基本单位.....	361
附录三 具有专门名称的 SI 导出单位和辅助单位.....	362
附录四 SI 单位的词头.....	363
附录五 希腊字母表.....	363
附录六 基本常数.....	363
附录七 换算因数.....	364
附录八 常用数学公式.....	365
附录九 元素的相对原子质量表.....	366
附录十 部分物质的标准生成焓、标准生成吉布斯函数、标准熵及热容.....	367
附录十一 部分有机化合物的标准摩尔燃烧焓.....	372
附录十二 部分气体的摩尔定压热容与温度的关系.....	373
附录十三 水溶液中部分溶质和离子的基本热力学数据.....	374
附录十四 部分物质的临界参数.....	377
附录十五 部分气体的范德华常数.....	379
附录十六 水溶液中一些电极的标准电极电势及其温度系数.....	380
习题参考答案.....	382
索引.....	394