



应用型本科高校系列教材·化学化工类

物理化学

葛秀涛 © 主编

中国科学技术大学出版社



应用型本科高校系列教材·化学化工类

物理化学

主 编 葛秀涛

副主编 张丽惠 冯 剑

编 者 章守权 王 澍 过家好

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书贯彻了在物理学基础上讲授物理化学并在其上构筑化学大厦的基本思想,内容包括:绪论、热力学第一定律、热力学第二定律(含多组分体系热力学)、相平衡、化学平衡、统计热力学、界面现象、化学动力学、电化学、胶体化学。

为便于学习与教学,每章开头有设疑、教学目的与要求,结尾有本章小结、本章习题。本书所用的量和单位全部采用中华人民共和国国家标准 GB 3100—93、GB 3101—93 和 GB 3102—93。

本书可作为高等院校应用化学、化学、化工、材料、医药、食品、生物、能源、农林、轻工、环保等专业的教材,亦可作为其他相关专业和企业相关人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/葛秀涛主编. —合肥:中国科学技术大学出版社,2014.8
ISBN 978-7-312-03527-2

I. 物… II. 葛… III. 物理化学—高等学校—教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 166547 号

出版 中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号,230026
<http://press.ustc.edu.cn>
印刷 安徽瑞隆印务有限公司
发行 中国科学技术大学出版社
经销 全国新华书店
开本 787 mm×1092 mm 1/16
印张 31.25
字数 820 千
版次 2014 年 8 月第 1 版
印次 2014 年 8 月第 1 次印刷
定价 52.00 元

前 言

物理化学是化学、化工和材料类本科生的一门重要基础课。目前国内有数本使用广泛、影响深远的优秀教材,然而这些物理化学教材的编著单位多为重点大学,编写过程中考虑到各自面向的受众群体,内容既深且广,不太适合以培养应用型本科人才为目标的相关院校使用。因此,由中国科学技术大学出版社召集,滁州学院葛秀涛教授牵头,组织滁州学院张丽惠教授、冯剑教授和章守权讲师及安徽科技学院过家好副教授,黄山学院王澍副教授,编著了这本适用于应用型本科专业的物理化学教科书。

本书在编著过程中,始终贯彻“够用、能用”原则。考虑到应用型本科生需具备一定的理论素养,所学的基础知识要能为后续专业课程服务,并注重与“生产生活、高新产业、学科前沿、尖端科技和就业考研”相联系,专业课中不涉及的基础理论知识可以不讲或者少讲,基础理论知识“够用”就行,本书对微观阐释内容做了较大压缩,尽管这样做使得本书显得不够现代。为了保证知识间的内在逻辑性,本书在编著过程中参照了教育部高等学校化学类专业教学指导分委员会编制的《高等学校化学类专业指导性专业规范》中物理化学课程的设定内容。另外,为避免重复,还充分考虑了“气体、热力学和分子动理论”与普通物理学的关联。为了帮助本科生加深对物理化学的理解,“能用”物理化学知识理解专业知识和解决实际问题,本书添加了大量应用实例,这些实例有的与生产生活相关,有的与高新产业、学科前沿、尖端科技相关。这样做,既可以培养学生对基础理论知识的应用能力,也可以提高学生的热情,同时还不会给学生带来额外的负担。

本书的内容方面,编者只是将知识进行重新整理和组合,并加上自己三十多年来对物理化学的感悟。在编著过程中,编者参考了大量国内外优秀教材和文献资料,在此对有关作者表示感谢。

受编者水平所限,加之时间仓促,书中不可避免存在一些问题和错误,恳请读者批评指正。

编 者

2014年5月26日

目 录

前言	(i)
绪论	(1)
0.1 物理化学的建立、内容与任务	(1)
0.2 物理化学的特点与功用	(3)
0.3 物理化学的学习方法与应用型高校物理化学的授课提纲	(4)
本章练习	(11)
第 1 章 热力学第一定律	(12)
1.1 热力学概论	(12)
1.2 热力学第一定律的建立及其数学表达式	(16)
1.3 功的计算	(19)
1.4 焓	(27)
1.5 热的计算与营养配餐及节能减排	(29)
1.6 焦耳—汤姆逊效应与冰箱和空调工艺中的节流膨胀	(50)
1.7 非等温反应与燃料最高燃烧温度估算及火箭推进剂	(52)
本章小结	(54)
本章练习	(55)
第 2 章 热力学第二定律	(61)
2.1 热力学第二定律的建立及其数学表达式	(62)
2.2 熵变计算与熵判据应用	(71)
2.3 Gibbs 自由能和 Helmholtz 自由能	(78)
2.4 ΔG 计算与吉布斯自由能判据应用	(81)
2.5 热力学函数间重要关系式	(87)
2.6 非平衡态热力学与耗散结构	(98)
2.7 多组分体系热力学	(98)
本章小结	(121)
本章练习	(126)
第 3 章 相平衡	(135)
3.1 相律	(135)
3.2 单组分体系的相平衡	(139)

3.3 二组分体系的相图	(146)
3.4 三组分体系的相图及其应用	(162)
本章小结	(168)
本章练习	(171)
第4章 化学平衡	(180)
4.1 计算化学反应方向与限度的 Van't Hoff 定温式	(180)
4.2 化学反应限度的量度—— $K^\ominus$	(185)
4.3 外界因素对化学平衡的影响	(191)
本章小结	(196)
本章练习	(197)
第5章 统计热力学	(204)
5.1 概论	(204)
5.2 Boltzmann 统计和配分函数及其与热力学函数间关系	(206)
5.3 应用实例	(221)
本章小结	(227)
本章练习	(228)
第6章 界面现象	(234)
6.1 界面与表面	(234)
6.2 表面功、比表面吉布斯自由能或表面张力	(237)
6.3 弯曲表面现象	(243)
6.4 固体表面的吸附现象	(252)
6.5 溶液表面的吸附现象——Gibbs 吸附等温式	(264)
6.6 表面活性剂及其作用	(266)
本章小结	(283)
本章练习	(284)
第7章 化学动力学	(293)
7.1 反应速率的定义与测定	(294)
7.2 浓度对化学反应速率的影响	(297)
7.3 温度对反应速率的影响	(310)
7.4 复合反应和近似处理法	(315)
7.5 反应机理的确定	(323)
7.6 催化剂对反应速率的影响	(327)
7.7 基元反应速率理论	(335)
7.8 溶液中的化学反应	(342)
7.9 光化学反应	(344)

本章小结	(348)
本章练习	(350)
第 8 章 电化学	(358)
8.1 电解质溶液	(359)
8.2 可逆电池电动势及其应用	(373)
8.3 不可逆电极过程	(389)
本章小结	(403)
本章练习	(405)
第 9 章 胶体化学	(411)
9.1 分散体系的分类及其特性	(412)
9.2 溶胶的制备与净化	(414)
9.3 溶胶的性质	(418)
9.4 溶胶的稳定和聚沉	(433)
本章小结	(439)
本章练习	(440)
附录	(443)
附录 1 一些重要的物理常数	(443)
附录 2 元素的相对原子质量	(444)
附录 3 元素的离子半径、共价半径和金属半径	(446)
附录 4 难溶化合物的溶度积常数	(453)
附录 5 物质的标准摩尔燃烧焓	(457)
附录 7 不同温度下水的表面张力	(466)
附录 8 常见物质表面张力	(467)
附录 9 常用纯液体的电导率	(472)
附录 10 常用酸、碱、盐溶液的平均活度系数	(474)
附录 11 标准电极电势	(477)
附录 12 25℃时普通电极反应的超电势	(488)
附录 13 常用气体吸收剂	(490)
参考文献	(491)

绪 论

【教学目的与要求】

了解物理化学的建立背景与基本内容、物理化学的特点与学习物理化学的目的以及物理化学的学习方法和应用型高校物理化学课程的讲授内容。适时温习数学、物理学和哲学、逻辑学相关知识。

为了使读者对物理化学有一个概括性的了解,绪论部分主要介绍物理化学的建立、内容与任务;物理化学的特点与功用;物理化学的学习方法与应用型高校物理化学的授课提纲。

0.1 物理化学的建立、内容与任务

众所周知,科学是研究物质本质和规律的知识体系,其功能有三:一是认识世界,二是改造世界,三是创造世界。具体有社会科学(哲学、经济学、法学、教育学、文学、历史学、艺术)和自然科学(理学、工学、农学、医学、管理学)之分。自然科学又有数学、物理学、化学、生物学、化学工程与技术、材料科学与工程等一级学科。这就像一棵大树,有干有枝,枝又生枝。作为自然科学的化学是在分子与超分子层面上研究物质组成、结构、性质、用途、变化的科学。作为自然科学的物理学是研究物质运动的科学,包括力学、热学、电学、光学等。这两门学科之间密切相关——化学变化常伴有热、光、电、体积、压力等变化。反过来,热、光、电、体积、压力等又常制约着化学变化的发生与发展。从 170 万年前火的发现与利用($C + O_2 \longrightarrow CO_2$),到公元前 1.2 万年~公元前 3500 年新石器时代的陶器制造($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + CaCO_3 + MgO \xrightarrow{800^\circ C} 70\%SiO_2 + 10\%Al_2O_3 + 10\%Fe_2O_3 + CaO + MgO$),再到之后的公元前 3500 年~公元前 500 年铜器时代孔雀石受热分解成红色铜($Cu_2(OH)_2CO_3 \xrightarrow{\text{加热}} Cu + H_2O + O_2 + CO_2$)、公元前 500 年~公元 1900 年铁器时代铁矿石被炭不完全燃烧生成的一氧化碳还原为金属铁($Fe_3O_4 + 4CO \xrightarrow{\text{加热}} 3Fe + 4CO_2$)以及其他形形色色的化学变化,无不如此。

最早注意到这些联系并首次提出“物理化学”(Physical Chemistry)名称的是 18 世纪中叶的俄国科学家罗蒙诺索夫(图 0-1)。随着 1840 年 Hess 定律、1843~1850 年 Joule-Mayer-Helmholtz 的能量守恒与转化定律、1865 年 Clausius 的热力学第二定律、1877 年奥地利 Boltzmann 的 $S = k \ln \Omega$ 、1873~1878 年 Gibbs 的化学势与相律及 1884 年荷兰范特霍夫(J. H. Van't Hoff, 获 1901 年诺贝尔化学奖)的化学平衡和化学动力学等知识的建立与发展,1887 年德国科学家奥斯特瓦尔德(F. W. Ostwald)(获 1909 年诺贝尔化学奖)在莱比锡大学开设“物理化学”讲座,并与范特霍夫在同年 8 月创办《物理化学》杂志(奥斯特瓦尔德与范特霍夫和以电

解质溶液理论方面成就获 1903 年诺贝尔化学奖的德国科学家阿累尼乌斯(S. A. Arrhenius)并称物理化学“三巨头”,见图 0-1),标志了物理化学的建立。



罗蒙诺索夫
(1711~1765)



奥斯特瓦尔德
(1853~1932)



范特霍夫
(1852~1911)



阿累尼乌斯
(1859~1927)

图 0-1 物理化学的奠基者

因此,我们可以说“物理化学是从物理学与化学之间的联系入手,运用物理学的原理和方法研究化学变化本质和规律的学科”。

随着 1888 年法国 Le Chatelier 的平衡移动原理、1907 年 Lewis 的逸度与活度、1923~1927 年热力学第三定律、1929 年 Onsager 和 1945 年 Prigogine 的非平衡态热力学、1986 年李远哲对分子反应动态学等知识的充实及近现代探测微观世界仪器设备的发明制造和使用,物理化学历经 200 多年,其内容主要体现在“化学热力学”、“化学动力学”与“物质结构”三大方面。

1. 化学热力学——化学变化的能量、方向与限度

一个变化在指定条件下,能否朝着预定的方向进行?若能,其限度与能量怎样?外界条件的浓度、压力、温度等对能量、方向与限度有什么影响?化学热力学是门古老而成熟的学科,待开拓与探索的领域是各体系在不同条件下对热力学性质(如细胞生长过程的热力学曲线)的精确测定、非平衡态化学热力学和设计新反应等。对能量综合利用、节能减排,回答生命起源,解决地质成矿,开发新反应等理论和实际问题能产生重大影响。

2. 化学动力学——化学变化的速率与机理

一个化学反应速率怎样?由反应物到产物的细节究竟如何?外界因素如浓度、压力、温度、催化剂、光等对反应速率有什么影响?怎样才能使反应沿着人们需要的方向进行?化学动力学已经有一百多年的历史,其前沿是用新方法新技术准确测定各种极端条件(超高压、超低压、超高温、超低温)下一些反应的速率常数,对大气、燃烧、石油、生化等复杂反应体系进行计算机模拟处理,对“势能面”的精确计算和对“过渡态”的探测以及分子反应动态学等。这一学科的主要任务是阐明反应本质,人们有可能从根本上解决各种化学问题,为控制、选择与开发各种化学过程,为提出新工艺、制造新产品提供依据,具有直接或潜在的经济效益。如研究自由基反应动力学,使燃烧效率提高 5%,一年可带给全世界直接经济效益数千亿元。

3. 物质结构——物质性能与结构间的内在关联

物质为什么具有这样或那样的性质?化学热力学和化学动力学的本质是什么?物质的结构是怎样决定物质的性质的?根据研究此类问题的方法与手段,对物质结构的研究又分为结构化学与量子化学。前沿是生物、特效药物大分子、各种功能材料的结构与化学键,揭示生命现象、药物疗效、功能材料的本质,在分子水平上对结构、化学键进行设计与施工等。

0.2 物理化学的特点与功用

由前述可知,物理化学是研究化学变化本质与规律的科学,其特点是除涉及较多的微分、积分、微分方程和力学、热学、电学、光学等数理知识外,很多概念、原理、公式的理解、形成与推导还需具备一定深度的哲学与逻辑学素养,是一门具有一定挑战性和较高美誉度的课程。

如《自然科学学科发展战略调研报告·物理化学卷》指出:“……实践已充分证明‘凡是具有较好物理化学素养的大学本科毕业生,适应能力强,后劲足。由于有较好的理论基础,他们容易触类旁通、自学深造,能较快适应工作的变动,开辟新的研究阵地,从而有可能站在国际科技发展的前沿’;物理化学造诣精深的学者,其思路宽阔,探索深入,在各交叉学科之间,常能碰撞出新的思想火花,创造出超人的科研成果,而且这种趋势还在增强;据统计,自诺贝尔奖设立以来,获化学奖科学家共 131 位,其中有 84 位是物理化学领域的研究人员。近 90 年来化学科学中最热门的课题和最引人注目的成就 60% 以上集中在物理化学领域。物理化学具有旺盛的生命力和广阔的发展前景。”

物理化学以其根基的坚实性、典型的交叉性和理论思维的哲学性,支撑并引誉着整个化学营垒。它具有对其他化学学科的辅助作用,对观察问题透过现象认识本质的引申作用和对拓展思维、创新知识的指导作用,是构建 21 世纪化学大厦的基石。与无机化学、有机化学、分析化学及化学工程等学科共同为人类提供食物、穿衣、住房材料,并担负着征服疾病、改善健康、增强国防、控制并保护赖以生存的环境的使命(没有化学,世界人口的一半——约 30 亿人早已饿死,平均寿命缩短 25 岁)。

“物理化学”是培养化学、化工、材料、能源、冶金、地质、环保、轻工、造纸和热工等专业学生逻辑思维与空间想象力的一门重要的核心课程,也是化学、化工、材料等专业研究生入学的必修课。

我们学习物理化学的目的,主要是掌握物理化学内容,培养逻辑思维与空间想象力,提高用物理化学观点和方法看待化学化工问题的能力,为后续课程学习、化学化工生产、考研和科学研究奠定坚实基础:

① 物理化学是无机化学、有机化学、分析化学和化工原理、化学工艺学、化学反应工程、化工热力学、化工分离工程、精细化学品化学、材料化学、材料科学基础、无机材料合成等课程的基础与纽带。

② 物理化学是设计新反应、改进旧工艺、确定最佳反应条件、提高产品产量与质量的定量基础。如合成高效低毒农药、抗癌药物(紫杉醇)、防衰老药物以及合成氨、硫酸,石油化工,精细化工等,都必须首先用物理化学解决有关反应的能量、方向、限度及速率和机理等问题。

③ 物理化学是获取知识、提升素质、培养能力及就业、考研和科学研究的保障。

0.3 物理化学的学习方法与应用型高校 物理化学的授课提纲

基于物理化学“涉及数理知识多、概念抽象、原理深奥、公式使用条件严密”的事实,初学物理化学者在适当温习数学、物理学和哲学、逻辑学相关知识的同时,应注意把握以下六个环节。

① 预习(除了及时自修下节课的相关内容外,听课时还可集中精力于某一细节,掌握学习主动权)。

② 听课(物理化学内容严谨、逻辑性强,一旦缺课就不易连上)。

③ 笔记(可使注意力更加集中,再说课内也不能将所有的内容完全理解)。

④ 习题(预习后自做相关习题,课后做布置作业,每章结束后做全部习题)。

⑤ 复习(课后及时消化吸收,每章结束及时总结回顾;注重重点公式的物理意义和使用条件及章节之间的来龙去脉;平时不积压问题,考前再全面系统复习,建立“知识框架”)。

⑥ 实验(除充分理解用物理学原理与方法研究化学变化本质与规律获取相关知识外,更重要

要的是能培养实践与创新能力。如,测饱和蒸气压由 $\frac{d\ln(\frac{p}{p^\ominus})}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$ 求物质摩尔气化焓变 ΔH_m ;测表面张力求被吸附分子的分子截面积和吸附层厚度;测一定量物质燃烧前后温度变化求物质摩尔反应焓变;测不同浓度熔融样品不同时间的温度绘制温度—组成相图;测电导率求乙酸乙酯皂化反应速率常数、活化能和表面活性剂临界胶束浓度;测电池电动势求化学反应 $\Delta_r G_m, \Delta_r S_m, \Delta_r H_m$;用分光光度计测吸光度计算 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{SCN}^-$ 浓度,求反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ 平衡常数 $K^\ominus$;用分光光度计测溶液亚甲基蓝浓度 $w_{\text{始}}$ 和 $w_{\text{平}}$,由 $S_{\text{比}} = 2.45 \times 10^6 \frac{(w_{\text{始}} - w_{\text{平}})V_{\text{溶液}}}{W}$ 求活性炭比表面积;用阿贝折射仪测折射率绘制双液系沸点—组成相图;用旋光仪测旋光度求蔗糖转化反应速率常数和活化能等)。

教育部高等学校教学指导委员会专业规范指出“物理化学中的结构化学应是化学本科、应用化学本科专业必修,化学工程与工艺、无机非金属材料工程、制药工程等化工类与近化学类专业选修”,至于开设形式、程度与时段由各高校根据培养目标与规格自行决断。据此,应用型高校物理化学课程的讲授内容如表 0-1 所示。

表 0-1 应用型高校物理化学课程的讲授内容

章 名	节 名	讲 授 内 容
绪论	0.1 物理化学的建立、内容与任务	1887 年德国奥斯特瓦尔德与范特霍夫创办《物理化学》杂志。是从物理学与化学之间的联系入手,运用物理学的原理和方法研究化学变化本质和规律的科学;化学热力学——能量、方向、限度,化学动力学——速率、机理,物质结构——物质性能与结构间的内在关联

续表

章 名	节 名	讲 授 内 容
绪 论	0.1 物理化学的特点与功用	涉及较多微分、积分、微分方程和力学、热学、电学、光学等数理知识,很多概念、原理、公式的理解、形成与推导需足够的哲学与逻辑学修养。物理化学有一定挑战性和较高美誉度。掌握物理化学内容,培养逻辑思维与空间想象力,提高用物理化学观点和方法看待化学化工问题的能力,为后续课程学习、化学化工生产、考研和科学研究奠定坚实基础
	0.2 物理化学的学习方法与应用型高校物理化学的授课提纲	预习、听课、笔记、习题、复习、实验;化学本科、应用化学本科专业讲授化学热力学、化学动力学
热力学第一定律	1.1 热力学概论	热力学的威力与局限 热力学基本概念——体系与环境、状态与状态函数、过程与途径(可逆、不可逆)
	1.2 热力学第一定律的建立及其数学表达式	建立 封闭体系热力学第一定律数学表达式: $dU = \delta Q + \delta W$ (热和功,物理学: $\delta W_e = -p_e dV$) 内能——内能概念: $U = f(T)$
	1.3 功的计算	$W_e = -\int_1^2 p_e dV$ 恒容、 $p_e = \text{const}$ 、可逆、理想气体等温过程、理气绝热过程
	1.4 焓	焓的定义 $H = U + pV$ ΔH 与 Q_p 的关系 $\delta Q = dH, \Delta H = Q_p$ 条件:定压、无其他功、封闭体系
	1.5 热的计算与营养配餐及节能减排	简单状态变化 Q_p 的计算: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, Q_p = \Delta H = \int_1^2 n C_{p,m} dT$ 相变热: $Q_p = \Delta H = n \Delta_v H_m$ 定义: $\xi = \frac{n_{B(\xi)} - n_{B(0)}}{\nu_B}$ 化学反应热—热化学:测定 $\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\xi} = \frac{Q_p}{\xi} = \frac{Q_V + \Delta n_{(g)} RT}{\xi}$ 计算 $\Delta_r H_m \approx \Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B H_{B,m}^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{B,m}^\ominus$ 与 T 的关系: $\frac{d(\Delta_r H_m^\ominus)}{dT} = \Delta C_p$ 节能减排与营养配餐
	1.6 焦耳—汤姆逊效应与冰箱和空调工艺中的节流膨胀	焦耳—汤姆逊效应 μ_{J-T} 实际气体的 $\Delta U, \Delta H$
	1.7 非等温反应与燃料最高燃烧温度估算及火箭推进剂	燃料最高燃烧温度估算 火箭推进剂

续表

章 名	节 名	讲 授 内 容
热力学第二定律	2.1 热力学第二定律的建立及其数学表达式	建立 表达式 $dS = \begin{cases} > \frac{\delta Q}{T_{\text{源}}} & (\text{能发生不可逆}) \\ = \frac{\delta Q}{T} & (\text{能发生可逆}) \\ < \frac{\delta Q}{T_{\text{源}}} & (\text{不可能发生}) \end{cases}$ 熵判据 $\Delta S_{\text{孤(总)}} = \begin{cases} > 0 & (\text{自发的不可逆}) \\ = 0 & (\text{自发的可逆}) \\ < 0 & (\text{不可能}) \end{cases}$ 自发方向: $S_{\text{小}} \rightarrow S_{\text{大}}$ 限度: S 达最大值
	2.2 熵变计算与熵判据应用	简单状态变化: 定温 $\Delta S = \frac{Q_R}{T}$; 变温(定压无其他功) $\Delta S = \int_1^2 \frac{n C_{p,m} dT}{T}$ 相变化: 可逆相变 ($\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$); 不可逆相变(设计成可逆途径求) 化学变化: $\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_{B,m}^\ominus \text{ 与 } \Delta_r S_m \text{ 有一定关系}$
	2.3 Gibbs 自由能和 Helmholtz 自由能	G 定义: $G = H - TS$, $-dG_{T,p} = \begin{cases} > -\delta W' & (\text{能发生不可逆}) \\ = -\delta W' & (\text{能发生可逆}) \\ < -\delta W' & (\text{不可能发生}) \end{cases}$ G 判据: $dG_{T,p} = \begin{cases} < 0 & (\text{自发的, 不可逆、可逆}) \\ < 0 & (\text{自发的, 可逆}) \\ > 0 & (\text{非自发的, 不可逆、可逆}) \end{cases} \left[\begin{array}{l} \text{自发方向 } G_{\text{大}} \rightarrow G_{\text{小}}, \\ \text{限度 } G \text{ 达最小值} \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = 0 \end{array} \right]$
	2.4 ΔG 计算与吉布斯自由能判据应用	简单状态变化: $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 相变化: 可逆相变 ($\Delta G = 0$); 不可逆相变(设计成可逆途径求) 化学变化: $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B G_{B,m}^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{B,m}^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m$ 有一定关系
	2.5 热力学函数间重要关系式	基本方程式: $dG = -SdT + Vdp$ Maxwell 关系式: $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$; $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 函数间重要关系式的应用: $\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2}$
	2.6 非平衡态热力学与耗散结构	$dS = dS_e + dS_i$ ($d_i S$ 体系内部不可逆因素产生的, 称为熵产生, 永不为负) $d_e S = \frac{\delta Q}{T_{\text{源}}} + \sum_B S_{B,m} dn_B + k \sum_i p_i \ln p_i$

续表

章 名	节 名	讲 授 内 容
热力学第二定律	2.7 多组分体系热力学	偏摩尔量:定义 $Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c}; Z = \sum_B n_B Z_B; \sum_B n_B dZ_B = 0$ 化学势:由 μ_B 可求其他偏摩尔量 $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_j}$ μ_B 是决定物质传递方向和限度的状态函数 $dG = -SdT + Vdp + \sum_B \nu_B \mu_B$ 表达式: $\begin{cases} \text{气体 } \mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right) \\ \text{纯液体、纯固体} \\ \text{溶液 (理想溶液、非理想溶液)} \end{cases}$ 依数性和分配定律
	3.1 相律	$f = C - \Phi + 2 - b$ 适用于平衡体系, $C = S - R - R'$ (指导绘制、分析和应用相图)
相平衡	3.2 单组分体系的相平衡	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}; \frac{d \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$ 单组分体系相图和超临界流体 (冰点与三相点, 超临界点)
	3.3 二组分体系的相图	二组分完全互溶双液系 理液的 $T-x(y)$ 相图 非理液的 $T-x(y)$ 相图(无、有最低或最高恒沸点) 完全互溶双液系 $T-x(y)$ 相图的应用——精馏原理 二组分固液平衡相图 生成简单低共熔物的(水—盐体系、合金体系) 生成化合物的(稳定、不稳定化合物) 点、线、面含义, 步冷曲线, 杠杆规则计算; 恒沸点与恒沸物
	3.4 三组分体系的相图及其应用	略
化学平衡	4.1 计算化学反应方向与限度的 Vant'Hoff 定温式	$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_B \nu_B \mu_B \begin{cases} < 0 & (\text{自发的}) \\ = 0 & (\text{限度}) \\ > 0 & (\text{不可能}) \end{cases}$ 注意与 $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p}$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus, \Delta_r G_m$ 的区别和联系
	4.2 化学反应限度的量度—— $K^\ominus$	定义: $K^\ominus = \exp \left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \right)$ $K^\ominus$ 的定义与具体表达式(K_p, K_c, K_a 等) 理论: $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{B,m}^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$ 代入 $K^\ominus$ 实验: 浓度比、压力比 $\Rightarrow K^\ominus$ 应用: 求平衡转化率、最大产率、平衡组成
	4.3 外界因素对化学平衡的影响	温度的影响: $\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$ 压力、惰气的影响

续表

章 名	节 名	讲 授 内 容
统计热力学	5.1 概论	统计热力学任务、假设 统计方法
	5.2 Boltzmann 统计和配分函数及其与热力学函数间关系	最概然分布 Ω_m $A_{\text{定}} = -kT \ln q^N$ $A_{\text{离域}} = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$ $q = q_t q_r q_v q_e q_n$ $q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$ $q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$
	5.3 应用实例	理想气体的热力学性质: $p = kTN \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}$ $S_{0_2, m}^\ominus$ 的计算 晶体热容
界面现象	6.1 界面与表面	相与相间密切接触的过渡区 $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{m}$, 分子有剩余力
	6.2 表面功、比表面吉布斯自由能或表面张力	同时考虑 p, A 对体系影响时比表面 Gibbs 自由能 $dG = -SdT + Vdp + \sum_B \nu_B \mu_B + \gamma dA$ $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n} = \left(\frac{\partial G_{\text{表}}}{\partial A} \right)_{T, p, n}$ 表面张力: 垂直作用在单位长度边界上且与表面平行或相切的紧缩力 $G_{\text{表}} = \gamma A_{\text{表}}$ $\gamma \downarrow, A \downarrow$ 自发
	6.3 弯曲表面现象	弯曲表面下的附加压力——Laplace 方程 $\Delta p = \frac{2\gamma}{R}$ 弯曲表面上的蒸气压——Kelvin 方程 $RT \ln \frac{p_s}{p_0} = 2\gamma M/R'\rho$
	6.4 固体表面的吸附现象	气体在固体表面上的吸附 $\theta = \frac{bp}{1+bp}$ $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \left(\Gamma = \frac{V}{W}, \Gamma_\infty = \frac{V}{W} \right)$ Langmuir 吸附等温式 $\frac{1}{V} = \frac{1}{V_\infty} + \frac{1}{bV_\infty p}$ $A_{\text{比}} = V_\infty \frac{N_0 S_{\text{表}}}{V_m W}$ 液体在固体表面上的吸附——Young 方程 固体表面在电解质溶液中对正、负离子的吸附——双电层
	6.5 溶液表面的吸附现象——Gibbs 吸附等温式	$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dC} \quad \Gamma = \frac{n_B^{\text{表}} - n_A^{\text{表}} n_B/n_A}{A}$
	6.6 表面活性剂及其作用	特点与分类; 胶束和临界胶束浓度; HLB 值; 应用 (在医药、农药、纺织、采矿、石油、食品和民用洗涤等领域的应用)

续表

章 名	节 名	讲 授 内 容
化学动力学	7.1 反应速率的定义与测定	定义: $r = \frac{dc_B}{\nu_B dt}$ (恒容) 测定
	7.2 浓度对化学反应速率的影响	反应速率微分方程: 建立 $aA + dD \rightarrow \text{产物}$ $-\frac{dc_A}{adt} = kc_A^\alpha c_D^\beta$; n 和 k 化学动力学方程: 一级反应: $aA \rightarrow \text{产物}$, $-\frac{dc_A}{adt} = kc_A$, $\ln\left(\frac{c_{A,0}}{c_A}\right) = akt$ 二级反应: $aA \rightarrow \text{产物}$, $-\frac{dc_A}{adt} = kc_A^2$, $\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = akt$
	7.3 温度对反应速率的影响	阿式公式的微分式和积分式: $\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$, $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$ $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{constant}$, $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ 阿式公式的适用范围: 基元反应和绝大多数非基元反应; E_a 的物理意义: 基元反应: $E^* - E_{\mp}$ 非基元反应: 基元反应活化能的代数和 $E_{a,\text{正}} - E_{a,\text{逆}} = \Delta_r H_m^\ominus - \sum_B \nu_B RT$
	7.4 复合反应和近似处理法	复合反应: 对行、平行、连串 近似处理法: 速控法, 稳态法
	7.5 反应机理的确定	步骤: 实验测定反应速率微分方程、 E_a , 拟反应机理, 推求微分方程和 E_a 例证
	7.6 催化剂对反应速率的影响	催化反应的基本特征: $-\frac{dc_A}{dt} = \frac{kb_A p_A}{1 + b_A p_A}$ $r = \frac{dc_P}{dt} = \frac{k_2 c_{E,0} c_S}{K_M + c_S}$
	7.7 基元反应速率理论	碰撞理论 过渡状态理论: 理气反应: $k = \frac{RT}{Lh} \left(\frac{p^\ominus}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r S_{m,\ddagger}^\ominus}{R}\right) \cdot e^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ 理液、稀液: $k = \frac{RT}{Lh} (c^\ominus)^{(1-n)} \exp\left(\frac{\Delta_r S_{m,\ddagger}^\ominus}{R}\right) \cdot e^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
	7.8 溶液中的化学反应	溶剂对反应的影响(笼效应、溶剂化、极性、催化作用、介电常数、黏度等) 原盐效应: $\lg \frac{k}{k_0} = 2Z_A Z_B A \sqrt{I}$
	7.9 光化学反应	在光的作用下, 靠吸收光能供给活化能进行的反应称光化学反应 $\Phi = \frac{r}{I_a} = \frac{k_2}{k_2 + k_3 [A_2]}$

续表

章 名	节 名	讲 授 内 容
电 化 学	8.1 电解质溶液	电解质溶液导电机理和法拉第定律 $\left\{ \begin{array}{l} \text{导电机理: } 10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ m 界面——电极反应} \\ \text{溶液中正、负离子定向迁移} \\ \text{法拉第定律 } q = F \left \frac{\nu_c}{\nu_B} \right \frac{W_B}{M_B} \end{array} \right.$ 电解质溶液导电能力的量度 $\left\{ \begin{array}{l} G = \frac{1}{R}, \kappa = \frac{1}{\rho} \left(\kappa = G \cdot \frac{l}{A} \right), \Lambda_m = \frac{\kappa}{C_B} \\ \Lambda_m \text{ 与 } C_B \text{ 的关系——} c_B \downarrow, \Lambda_m \uparrow \\ \Lambda_m^\infty \text{ 的计算} \\ G \text{ 的测量与 } \kappa, \Lambda_m \text{ 的计算} \\ \Lambda_m^\infty \text{ 的计算} \end{array} \right.$ 电导测定的应用: K_{sp} 等 强电解质溶液理论简介: $a_B = \gamma_{\pm}^{\nu_{+}} (\nu_{+}^{+} \nu_{-}^{-}) \left(\frac{m_B}{m^{\ominus}} \right)^{\nu}$, 离子强度, 德拜—休克尔离子互吸理论, 电导理论
	8.2 可逆电池电动势及其应用	可逆电池的条件和可逆电极的种类(种类: 金属、微溶盐、氧—还电极) 电池符号及其与电池反应的互译: E 的测量 E 的 Nernst 方程: $E = E^{\ominus} - \frac{RT}{ZF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B} (p \text{ 不大时})$ E 的计算 E 的应用 $\left\{ \begin{array}{l} \text{求热力学函数变化值} \\ \text{求 } \gamma_{\pm} \\ \text{求 pH, } K^{\ominus}, K_{sp}, K_{\text{稳}} \text{ 等} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \Delta_r G_m = -ZFE \\ \Delta_r H_m = -ZFE + ZFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \\ \Delta_r S_m = ZF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \end{array} \right.$
	8.3 不可逆电极过程	极化($j \neq 0, \varphi' \neq \varphi$) $\left\{ \begin{array}{l} \text{极化产生的原因——浓差、电化学} \\ \quad (\varphi'_{\text{阴}} < \varphi_{\text{阴}}, \varphi'_{\text{阳}} > \varphi_{\text{阳}}) \\ \text{极化的定量研究——极化曲线和超电势} \\ \quad (\eta_{\text{阴}} = \varphi_{\text{阴}} - \varphi'_{\text{阴}}, \eta_{\text{阳}} = \varphi'_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阳}}) \\ \text{极化对原电池 } V_{\text{端}} \quad (V_{\text{端}} = \varphi'_{\text{阴}} - \varphi'_{\text{阳}} = E - \eta_{\text{阴}} - \eta_{\text{阳}}) \\ \text{电解池 } V_{\text{分}} \text{ 的影响} \quad (V_{\text{分}} = \varphi'_{\text{阳}} - \varphi'_{\text{阴}} = E + \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}}) \end{array} \right.$ 电解时的电极反应: 阴极反应——$\varphi'_{\text{阴}}$ 大者先还原 阳极反应——$\varphi'_{\text{阳}}$ 小者先氧化 化学电源 电化学合成 金属腐蚀与防护