

化学工作者手册

物理化学实用手册

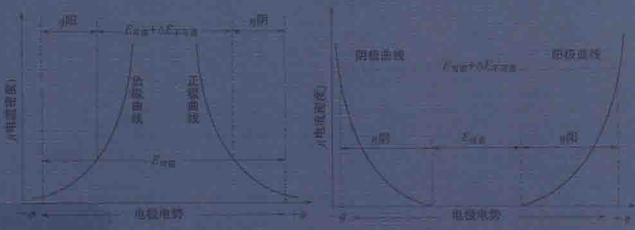
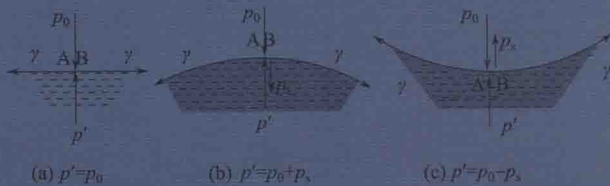
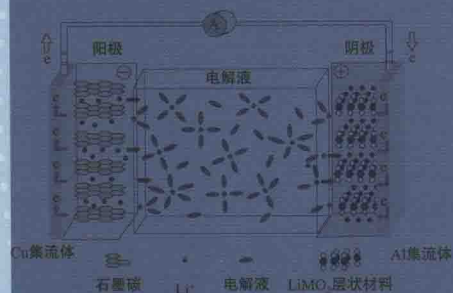
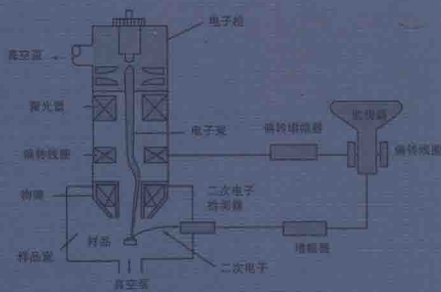
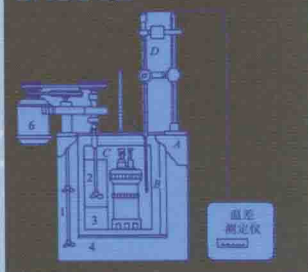
孙艳辉

何广平

马国正

等编

HUAXUE
GONGZUOZHE
SHOUCE



化学工业出版社

WULI HUAXUE SHIYONG
SHOUCE



化学工作者手册

物理化学实用手册

孙艳辉 何广平 马国正 左晓希 林晓明 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是一本综合性物理化学实用手册，涵盖了物理化学的基础理论知识、实验操作技术、部分相关大型仪器的使用方法以及部分较实用的物理化学常用数据资料。其特点在于实用性和速查功能，同时简要介绍了一些新的热点知识。本手册理论与实践兼备，内容丰富，将物理化学工作者日常工作中真正需要查询的知识尽可能地收纳其中。

本手册不仅可供理工院校化学及相关专业师生使用，对广大科学研究、工程技术人员和化学工作者均有参考查阅使用的价值。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学实用手册/孙艳辉等编. —北京: 化学工业出版社, 2015. 10
(化学工作者手册)
ISBN 978-7-122-25060-5

I. ①物… II. ①孙… III. ①物理化学-手册 IV.
①064-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 207220 号

责任编辑: 成荣霞

文字编辑: 李锦侠

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 43 字数 869 千字

2016 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 168.00 元

版权所有 违者必究

前 言

物理化学是化学学科的一个重要分支，是研究所有物质体系的化学行为的原理、规律和方法的学科。涵盖从宏观到微观、从体相到表相、从静态到动态、从定性到定量，从平衡态到非平衡态的性质与规律的研究，是化学以及在分子层次上研究物质变化的其他学科领域的重要理论基础。物理化学的理论和技術已渗透到其他领域如生命科学、材料科学、医药科学等，并形成诸多边缘或交叉学科。这些学科的发展已经离不开物理化学。

在实际工作和学习中，相关读者常常希望手头拥有一本内容全面又简单明了，既包括基本理论又有相关实验技术指导，并且有相对全面的常用数据资料可供查阅的物理化学工具书。本手册正是为适应上述需要而编写的。

一、本手册分为三篇，具体如下。

第一篇：基本原理。包含六章，分别是第1章热力学、第2章热力学的应用、第3章化学动力学、第4章电化学、第5章界面化学和第6章胶体和高分子分散系统。每一章又分为基本概念、基本公式与基本定律、规律等，均按照类别以清晰的条目列出，方便读者查阅。

第二篇：基本操作技术与仪器。包含八章，分别是第7章热化学测试技术与仪器、第8章动力学测试技术与仪器、第9章电化学测试技术与仪器、第10章光学测量技术与仪器、第11章压力的测量与控制、第12章界面化学测量技术与仪器、第13章胶体大分子体系测量技术与仪器，以及第14章大型测试仪器简介。每一章分别从相关物理化学参数的测试技术原理、测试方法、仪器操作技能、注意事项（仪器维护）等方面进行论述。第14章大型仪器简介包含红外光谱仪、荧光光谱仪、拉曼光谱仪、X射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜和原子力显微镜等大型仪器的使用和维护，并辅以实测分析说明，让读者更清楚地了解该仪器的适用范围。

第三篇：常用数据。包含11章。分别是第15章国际单位制、第16章基本物理化学常数、第17章热化学数据、第18章溶液热力学和相平衡热力学数据、第19章电化学数据、第20章动力学数据、第21章胶体和界面相关数据、第22章部分仪器常数等常用物理化学数据资料。

索引：为方便读者检索，按汉语拼音排序的方法制作了索引目录，基本涵盖了所有关键术语。读者在查阅某些内容时，可先通读全书目录，可快速查到所需资料，若目录中未能详尽列出，可再辅以书后索引查找。

二、本手册理论部分基本概念仅简述概念的基本内容，定律、理论等只介绍内

容，未介绍历史进展和过程；基本公式介绍公式本身及其使用条件，不叙述公式的推导。读者若需更深入地了解相关内容，请阅读相关著作。

三、本手册收录数据为日常工作、研究和学习中所需要的重要且常用数据。因本手册不是单纯的数据手册，因而就全面性和数据量而言，会少于一些专门的数据手册。

四、本手册不包含结构化学、统计热力学和气体热力学相关基本理论、实验操作技术和仪器以及相关的数据。

本手册力求全面，但不求包罗万象，突出实用性与方便性，将物理化学工作者日常工作中真正需要查询的知识收纳其中，方便读者查阅。

本书由孙艳辉、何广平、马国正、左晓希、林晓明编写。其中孙艳辉负责编写第一篇基本原理部分的第1章热力学、第2章热力学的应用（溶液热力学和相平衡、化学平衡热力学），第二篇基本操作技术与仪器部分的第7章热化学测试技术与仪器，以及第三篇常用数据表的整理；何广平负责编写第一篇基本原理部分的第3章化学动力学、第5章界面化学、第6章胶体和高分子分散系统，第二篇基本操作技术与仪器部分的第12章界面化学测量技术与仪器、第13章胶体大分子体系测量技术与仪器；马国正负责编写第二篇基本操作技术与仪器部分的第8章动力学测试技术与仪器、第10章光学测量技术与仪器和第11章压力的测量与控制，以及索引制作；左晓希负责编写第一篇基本原理部分的第4章电化学，第二篇基本操作技术与仪器部分的第9章电化学测试技术与仪器；林晓明负责编写第二篇基本操作技术与仪器部分的第14章大型测试仪器简介。

在编写过程中，编写人员参考了诸多国内外兄弟院校的物理化学教材、物理化学实验教材与相关化学专著及手册，从中得到许多启发，在此深表谢意。本手册在编写过程中，华南师范大学化学与环境学院领导及物理化学研究所各位同事给予了大力支持和帮助；同时也得到化学工业出版社的积极支持，在此谨致谢忱。

编写一本不但涉及经典的物理化学基础理论、操作技术，而且要紧跟当前研究热点与应用的全面系统的物理化学手册，需要非常扎实的理论基础、广博而深厚的知识和丰富的实践经验，在手册编写过程中虽然编写者认真编写、几经修改，但由于水平有限，疏漏及欠妥之处在所难免，希望读者不吝指正。

编者

2015年10月于华南师范大学

目 录

第一篇 基本原理

第 1 章 热力学	1	1. 2. 14 等压热效应与等容热效应的关系	19
1. 1 热力学基本概念	1	1. 2. 15 热力学函数之间的关系式	19
1. 1. 1 热力学的一般概念	1	1. 2. 16 热力学基本方程	19
1. 1. 2 热力学第一定律的基本概念	3	1. 2. 17 特征微分方程式和特征函数	19
1. 1. 3 热化学基本概念	6	1. 2. 18 对应系数关系式	20
1. 1. 4 热力学第二定律的基本概念	9	1. 2. 19 麦克斯韦关系式	20
1. 1. 5 热力学第三定律的基本概念	11	1. 2. 20 热力学判据	20
1. 1. 6 经典热力学	12	1. 2. 21 化学反应等温式	21
1. 1. 7 非平衡态热力学	12	1. 2. 22 吉布斯自由能与温度的关系式——吉布斯-亥姆霍兹方程	22
1. 2 热力学基本定律与基本关系式	14	1. 2. 23 ΔG 与压力的关系	22
1. 2. 1 热力学第零定律	14	1. 2. 24 非平衡态热力学基本关系式	22
1. 2. 2 热力学第一定律	14	1. 3 热力学量与热力学状态函数的计算	25
1. 2. 3 热力学第二定律	14	1. 3. 1 不同过程的体积功 W_e	25
1. 2. 4 热力学第三定律	15	1. 3. 2 不同过程的热 Q	26
1. 2. 5 焦耳定律	16	1. 3. 3 不同过程的热力学能变 ΔU	27
1. 2. 6 赫斯(盖斯)定律	16	1. 3. 4 不同过程的焓变 ΔH	28
1. 2. 7 反应热与温度的关系——基尔霍夫(G. R. Kirchhoff)定律	16	1. 3. 5 不同过程的熵变 ΔS	28
1. 2. 8 卡诺定理	17	1. 3. 6 不同过程的吉布斯自由能变 ΔG	30
1. 2. 9 克劳修斯不等式与熵增加原理	17	1. 3. 7 不同过程的亥姆霍兹自由能变 ΔA	31
1. 2. 10 玻尔兹曼公式	18	1. 3. 8 绝热反应系统极值温度的计算	31
1. 2. 11 等压热容与等容热容的关系	18		
1. 2. 12 理想气体的 ΔU 和 ΔH	18		
1. 2. 13 理想气体的绝热过程方程	18		

第 2 章 热力学的应用	32	3.2.4 反应级数的测定方法	75
2.1 基本概念	32	3.2.5 范特霍夫规则	77
2.1.1 多组分系统热力学的基本 概念	32	3.2.6 阿伦尼乌斯原理	77
2.1.2 多组分系统的组成表示法	32	3.2.7 基元反应的微观可逆性 原理	77
2.1.3 气体混合物热力学的基本 概念	33	3.2.8 活化能的计算方法	78
2.1.4 溶液热力学的基本概念	34	3.2.9 处理复杂反应的近似方法	79
2.1.5 稀溶液的依数性	34	3.2.10 基元反应速率理论	80
2.1.6 真实溶液(非理想溶液)	35	3.2.11 光化学基本定律	83
2.1.7 相平衡的基本概念	36	3.2.12 光化学反应的速率方程	83
2.1.8 典型相图分析和应用	39	3.2.13 催化反应	84
2.1.9 化学平衡的基本概念	53	3.2.14 快速反应的研究方法	87
2.2 基本定律与关系式	54	第 4 章 电化学	91
2.2.1 多组分体系热力学的基本 公式	54	4.1 电化学的基本概念	91
2.2.2 溶液热力学的基本定律与 关系式	55	4.1.1 电解质溶液的基本概念	91
2.2.3 相平衡中的基本定律与 关系式	58	4.1.2 原电池的基本概念	92
2.2.4 化学平衡的基本定律与 关系式	59	4.1.3 电解池的基本概念	95
第 3 章 化学动力学	61	4.2 电化学的基本规律与公式	97
3.1 动力学的基本概念	61	4.2.1 法拉第定律	97
3.1.1 动力学的一般概念	61	4.2.2 电导率和浓度的关系	98
3.1.2 复杂反应的基本概念	62	4.2.3 摩尔电导率与浓度的关系	98
3.1.3 链反应的基本概念	63	4.2.4 离子独立移动定律	98
3.1.4 光化学反应的基本概念	63	4.2.5 强电解质溶液的离子互吸 理论	99
3.1.5 催化反应的基本概念	66	4.2.6 德拜-休克尔极限定律	99
3.1.6 在溶液中进行的反应	69	4.2.7 德拜-休克尔-翁萨格电导 理论	100
3.1.7 快速反应的研究方法	70	4.2.8 Ostwald 稀释定律	101
3.1.8 分子反应动态学	71	4.2.9 可逆电池的表示方法	101
3.2 化学动力学的基本原理、方法与 公式	71	4.2.10 热力学与电化学的关 系式	102
3.2.1 质量作用定律	71	4.2.11 能斯特方程——可逆电极电 势与各组分活度的关系	103
3.2.2 不同级数反应的速率方程	72	4.2.12 能斯特方程——可逆电池电动 势与各组分活度的关系	103
3.2.3 几种典型复杂反应的速率 方程	74	4.2.13 金属在电极上的析出规律	103
		4.2.14 塔菲尔方程式	104
		4.3 电化学的应用	104

4.3.1	电导测定的应用	104			
4.3.2	电动势测定的应用	107			
4.3.3	电解池电极反应的应用	112			
4.3.4	金属腐蚀与防腐	117			
4.3.5	化学电源的种类	122			
4.3.6	超级电容器	130			
4.3.7	电化学传感器	134			
第5章	界面化学	136			
5.1	界面化学的基本概念	136			
5.1.1	界面与表面	136			
5.1.2	表面功、表面自由能、表面 张力	136			
5.1.3	弯曲表面下的附加压力	137			
5.1.4	弯曲表面上的蒸气压	137			
5.1.5	毛细管现象	138			
5.1.6	亚(介)稳状态	138			
5.1.7	溶液的表面吸附与表面 超量	139			
5.1.8	液-液界面的铺展	139			
5.1.9	表面膜与表面压	140			
5.1.10	液-固界面的润湿作用	141			
5.1.11	润湿作用与接触角	142			
5.1.12	表面活性剂	142			
5.1.13	固体表面的吸附——化学吸 附和物理吸附	145			
5.2	界面化学的基本原理、方法与 公式	148			
5.2.1	界面的热力学性质	148			
5.2.2	表面张力与温度的关系	149			
5.2.3	溶液表面张力与浓度的 关系	149			
5.2.4	Young-Laplace 公式-弯曲表面 下的附加压力	150			
5.2.5	毛细管中液体升高或降低 公式	150			
5.2.6	Kelvin 公式-弯曲表面上的蒸 气压	151			
5.2.7	Yung 方程-接触角与各界面 张力的关系	151			
5.2.8	润湿方程	151			
5.2.9	吉布斯(Gibbs)吸附等 温式	152			
5.2.10	单分子截面积和单分子层厚 度计算公式	152			
5.2.11	表面压与表面张力的 关系	152			
5.2.12	Langmuir 吸附理论与等温 吸附方程式	153			
5.2.13	Freundlich 吸附理论与吸附 方程	153			
5.2.14	Temkin equation (焦姆金) 吸附方程	154			
5.2.15	BET 吸附理论与 BET 多分子 层吸附等温式	154			
5.3	表面活性剂	155			
5.3.1	表面活性剂的作用	155			
5.3.2	表面活性剂的应用	157			
第6章	胶体和高分子分散系统	159			
6.1	胶体和高分子系统基本概念	159			
6.1.1	分散体系和胶体	159			
6.1.2	溶胶的胶团结构	159			
6.1.3	胶体的动力学性质	160			
6.1.4	胶体的光学性质	161			
6.1.5	胶体的电学性质	162			
6.1.6	溶胶的稳定性	162			
6.1.7	高分子化合物	165			
6.1.8	乳状液与泡沫	166			
6.1.9	牛顿流体与非牛顿流体	167			
6.1.10	触变性流体	167			
6.1.11	黏弹性流体	167			
6.1.12	凝胶	167			
6.1.13	气凝胶	168			
6.2	胶体和高分子分散系统的基本理 论、方法与公式	168			
6.2.1	布朗运动的位移公式	168			
6.2.2	扩散系数公式	169			

6.2.3 沉降与沉降平衡	169	6.2.7 DLVO 溶胶稳定理论	171
6.2.4 瑞利散射公式	169	6.2.8 胶体的流变性质	173
6.2.5 电动电位计算公式	169	6.2.9 凝胶	174
6.2.6 高分子的摩尔质量	170	6.2.10 乳状液	174

第二篇 基本操作技术与仪器

第7章 热化学测试技术与仪器 ...	177	分子量	252
7.1 热化学测试技术基础	177	7.4.6 高聚物相对分子质量的其他 测定方法简介	255
7.1.1 温标	177	7.5 液体饱和蒸气压和摩尔汽化热的 测定	256
7.1.2 温度计的种类与适用范围 ...	179	7.5.1 实验原理	256
7.1.3 常见的温度计	179	7.5.2 测定方法	257
7.1.4 温度控制-恒温槽的组装与 适用范围	196	7.6 反应平衡常数的测定方法	257
7.1.5 超级恒温槽	200	7.6.1 液相反应平衡常数的测定 ...	257
7.2 热化学测量技术及仪器	202	7.6.2 气相反应或复相反应平衡常 数的测定	260
7.2.1 量热技术	202	7.6.3 借助动力学研究得到化学反应 平衡常数	262
7.2.2 量热计及其测量技术	204	7.6.4 碘和碘离子反应平衡常数的 测定	264
7.2.3 热分析测量技术及仪器	212	7.6.5 分配系数的测定	265
7.3 相图绘制	232	7.7 活度系数测定方法	266
7.3.1 热分析法(步冷曲线法)绘制 二组分固-液相图	232	7.7.1 蒸气压法	266
7.3.2 沸点仪绘制双液系气-液平衡 相图	234	7.7.2 凝固点降低法	268
7.3.3 溶解度法绘制二元水盐 相图	236	7.7.3 渗透压法	268
7.3.4 溶解度法绘制三组分体系 等温相图	236	7.7.4 电化学法	268
7.4 相对分子质量(分子量)测定 方法	238	7.7.5 利用盐效应紫外分光法测定 萘在硫酸铵水溶液中的活度 系数	270
7.4.1 凝固点降低法测定物质的 相对分子质量	239	7.7.6 色谱法测定无限稀释溶液的 活度系数	271
7.4.2 沸点升高法测化合物的相对 分子质量	241	第8章 动力学测试技术与仪器 ...	274
7.4.3 渗透压法测定聚合物分 子量	243	8.1 反应速率测定	274
7.4.4 光散射法测定聚合物的重均 分子量及分子尺寸	247	8.1.1 化学法	274
7.4.5 黏度法测定高聚物的黏均 分子量	247	8.1.2 物理法	275
		8.2 反应速率常数测定	275
		8.2.1 一级反应速率常数测定	275

8.2.2	二级反应速率常数测定	278	9.4.2	原电池电动势测定的应用	332
8.2.3	pH 法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	280	9.5	电镀、电解和电池技术	339
8.2.4	毛细管电泳法测定阿魏酸转化反应速率常数	281	9.5.1	电镀	339
8.2.5	弛豫法测定铬酸根-重铬酸根离子反应的速率常数	281	9.5.2	电解	340
8.2.6	分光光度法测定丙酮碘化反应的速率方程	285	9.5.3	电池制备技术	341
8.2.7	BZ 振荡反应	288	9.5.4	超级电容器的工艺流程	347
8.2.8	碘钟反应	289	9.5.5	电化学工作站	348
8.3	反应级数确定方法	291	第 10 章 光学测量技术与仪器	375	
8.3.1	积分法	292	10.1	折射率的测定与应用	375
8.3.2	微分法	292	10.1.1	折射率	375
8.3.3	半衰期法	293	10.1.2	阿贝折射仪	375
8.3.4	改变物质数量比例法	293	10.1.3	折射率测定的应用	378
8.4	活化能测定	293	10.2	旋光度的测定与应用	378
8.5	催化反应技术	294	10.2.1	旋光现象和旋光度	378
8.5.1	均相催化	294	10.2.2	旋光仪基本结构	379
8.5.2	多相催化	294	10.2.3	旋光仪的测定与应用	383
8.5.3	酶催化	297	10.3	分光光度计	383
第 9 章 电化学测试技术与仪器	300		10.3.1	分光光度法基本原理	383
9.1	电化学常用配套设备与技术	300	10.3.2	分光光度计	384
9.1.1	常用电极	300	10.3.3	分光光度测定的应用	385
9.1.2	盐桥	311	10.4	紫外-可见吸收光谱仪	385
9.1.3	标准电池	312	10.4.1	紫外-可见吸收光谱法	385
9.1.4	检流计	313	10.4.2	紫外-可见吸收光谱仪	386
9.1.5	万用电表	314	10.4.3	紫外-可见吸收光谱法的应用	386
9.1.6	电解槽	314	第 11 章 压力的测量与控制	388	
9.1.7	导体焊接技术	316	11.1	大气压测定	388
9.2	离子迁移数的测定	317	11.1.1	福廷式气压计	388
9.3	电导及电导率的测量及仪器	320	11.1.2	定槽式气压计	390
9.3.1	电导的测定	320	11.2	常压测量仪器	391
9.3.2	常用电导率仪	321	11.2.1	液柱式压力计	391
9.3.3	电导率测定的应用	324	11.2.2	弹性式压力计	391
9.4	电池电动势的测定	328	11.3	真空系统	392
9.4.1	常用电位差计	328	11.3.1	真空度分类	392
			11.3.2	真空的获得与真空泵分类	392
			11.3.3	真空的测量	395
			11.4	高压气体钢瓶及其使用	399

11.4.1	气体钢瓶的分类	399	BET 法	423
11.4.2	气体钢瓶的使用	400	12.7 多孔性物质孔径、孔径分布以及 固体表面分维值测定	424
11.4.3	常用气体钢瓶的外部颜色 标志	401	12.7.1 平均孔半径 r 测定	424
11.4.4	氧气减压阀	403	12.7.2 孔径分布的简单测定	424
11.5	液体饱和蒸气压的测定技术	405	12.7.3 固体表面分维值测定	424
11.5.1	静态法	405	12.8 表面压测定及其应用	426
11.5.2	动态法	406	12.8.1 表面压测定	426
11.5.3	饱和气流法	407	12.8.2 利用表面压测物质的摩尔的 质量	426
11.5.4	Knudsen 隙透法	409	12.9 临界胶束浓度的实验测定	427
11.5.5	蒸发率法	409	12.9.1 表面张力法	427
11.5.6	现代蒸气压测量方法	409	12.9.2 电导法	427
11.6	分解压的测定及其应用	411	12.9.3 增溶法	427
第 12 章 界面化学测量技术与 仪器		414	12.9.4 光散射法	427
12.1	液体表面张力测定方法	414	12.10 分子截面积测定	427
12.1.1	静态法	414	12.11 单分子膜厚度测定	428
12.1.2	半静态法	415	第 13 章 胶体大分子体系测量技术 与仪器	
12.1.3	动态法	416	13.1 胶体的制备技术	429
12.2	固体表面张力的测定方法	417	13.1.1 分散法	429
12.2.1	临界表面张力测定法	417	13.1.2 凝聚法	429
12.2.2	熔融外推法	417	13.2 溶胶的净化	430
12.2.3	应力拉伸法	417	13.3 胶体电动电位测定	430
12.2.4	解理劈裂法	417	13.3.1 宏观电泳法	430
12.2.5	溶解热法	418	13.3.2 微电泳法	432
12.2.6	估算法	418	13.3.3 电渗法	432
12.3	接触角测定技术	418	13.4 大分子溶液黏度测定技术	432
12.3.1	固体表面的接触角测定 方法	418	13.4.1 不同黏度计的介绍	432
12.3.2	粉体表面接触角测定方法	419	13.4.2 黏度法测定水溶性高聚物 相对分子质量	437
12.4	吸附量测定技术	420	13.5 纳米材料制备	440
12.4.1	动态法	421	13.5.1 液相法	440
12.4.2	静态法	421	13.5.2 气相法	441
12.4.3	液相吸附量的测量方法	422	13.5.3 固相法	441
12.5	吸附模型确定	422	13.5.4 SPD 法	442
12.5.1	绘制吸附等温线	422	13.5.5 超声场中湿法	442
12.5.2	确定吸附模型	423	13.5.6 自组合法	443
12.6	固体比表面积测定方法——			

第 14 章 大型测试仪器简介	444	14.3.8 荧光光谱仪的主要构造	473
14.1 红外光谱仪	444	14.3.9 样品的准备	473
14.1.1 红外光区的划分	444	14.3.10 测试步骤	473
14.1.2 红外光谱及其谱图特征	444	14.3.11 滤光片以及光路狭缝和扫描速度的选择	474
14.1.3 红外光谱的产生条件	445	14.3.12 荧光光谱仪的使用与维护	474
14.1.4 基团特征频率和特征吸收峰	445	14.3.13 荧光光谱的应用	475
14.1.5 频率位移的影响因素	449	14.4 X 射线粉末衍射仪	476
14.1.6 仪器的分类和基本构造	451	14.4.1 X 射线衍射的原理	477
14.1.7 红外光谱测定技术	452	14.4.2 X 射线的产生	477
14.1.8 红外光谱图解析步骤	453	14.4.3 仪器基本构造	477
14.1.9 仪器的使用与维护	454	14.4.4 实验参数的选择	478
14.1.10 典型例题图谱分析	454	14.4.5 X 射线粉末衍射谱图特征	480
14.2 拉曼光谱仪	459	14.4.6 试样的要求及制备	481
14.2.1 瑞利散射和拉曼散射	459	14.4.7 仪器操作步骤	481
14.2.2 拉曼光谱的物理学原理	459	14.4.8 X 射线粉末衍射分析的应用	482
14.2.3 拉曼位移的定义	460	14.4.9 X 射线粉末衍射仪的日常维护和使用	487
14.2.4 拉曼光谱图	460	14.5 扫描电子显微镜	487
14.2.5 拉曼光谱的特征谱带及强度	461	14.5.1 扫描电子显微镜的工作原理	488
14.2.6 拉曼光谱的一些基本特征	461	14.5.2 扫描电子显微镜的基本结构	488
14.2.7 红外光谱与拉曼光谱比较	462	14.5.3 扫描电子显微镜的特点	489
14.2.8 拉曼光谱的优缺点	463	14.5.4 扫描电子显微镜的样品制备	489
14.2.9 拉曼光谱仪的介绍	464	14.5.5 分析测试步骤	490
14.2.10 拉曼光谱仪的操作	465	14.5.6 影响电子显微镜影像品质的因素	491
14.2.11 仪器的使用与维护	465	14.5.7 仪器的维护和使用	491
14.2.12 谱图解析实例	465	14.5.8 扫描电子显微镜应用实例	491
14.3 荧光光谱仪	469	14.6 透射电子显微镜	493
14.3.1 荧光与磷光的产生过程	470	14.6.1 成像原理	493
14.3.2 荧光光谱类型	471	14.6.2 透射电镜的基本结构	493
14.3.3 荧光光谱的特征	471		
14.3.4 荧光寿命	471		
14.3.5 荧光量子产率 Φ	471		
14.3.6 荧光与物质分子结构的关系	471		
14.3.7 影响荧光的环境因素	472		

14.6.3	试样的制备	494	14.7.2	仪器结构	499
14.6.4	透射扫描的一般操作 步骤	495	14.7.3	原子力显微镜的基本工作 模式	500
14.6.5	透射电子显微镜的优 缺点	496	14.7.4	原子力显微镜的工作 环境	500
14.6.6	透射电镜的日常维护与 使用	496	14.7.5	原子力显微镜的主要 特点	501
14.6.7	透射电镜操作注意事项 ..	497	14.7.6	样品的要求	501
14.6.8	透射电镜的应用	497	14.7.7	实验操作步骤	502
14.7	原子力显微镜	498	14.7.8	原子力显微镜的使用与 维护	502
14.7.1	原子力显微镜的基本 原理	498	14.7.9	原理力显微镜的应用	503

第三篇 常用数据

第 15 章 国际单位制	507	16.6	一些常见液体的介电常数	515
15.1 国际单位制 (SI) 基本单位及其 定义	507	16.7	一些有机物的黏度	522
15.2 国际单位制的辅助单位及其 定义	508	16.8	常用流体材料的黏度值	531
15.3 具有专门名称和符号的国际制 导出单位	508	16.9	常见气体的液化温度 (沸点) T_b 和固化温度 (熔点) T_m	531
15.4 可与国际制单位并用的其他 单位	509	第 17 章 热化学数据	533	
15.5 一些习惯使用单位与国际制单位 的换算	509	17.1 常见有机物、无机物的热力学 数据	533	
15.6 构成倍数或分数的国际制词冠	510	17.1.1 常见无机化合物的标准生成 焓、标准生成吉布斯自由能、 标准熵和等压摩尔热容 ..	533	
第 16 章 基本物理化学常数	511	17.1.2 常见有机化合物的标准生成 焓、标准生成吉布斯自由能、 标准熵	556	
16.1 物理化学常数	511	17.2 其他	558	
16.2 物理化学中主要物理量符号 名称 (拉丁文)	511	17.2.1 一些无机物的等压摩尔热容 与温度的关系	558	
16.3 物理化学中的物理量符号名称 (希腊文)	513	17.2.2 一些有机物的等压摩尔热容 与温度的关系	564	
16.4 水在不同温度下的密度, 折射 率, 黏度, 介电常数和离子积 常数 K_w	513	17.2.3 部分有机化合物的标准摩尔 燃烧焓 (298.15K)	566	
16.5 一些有机化合物的折射率 (298.15 K) 及温度系数	515	17.2.4 无机化合物在水中的标准摩 尔溶解焓和标准溶解吉布斯 自由能	567	
		17.2.5 一些离子在水中的标准摩尔		

生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能、标准熵和等压摩尔热容	568	温度下的电导率 κ	595
17.2.6 一些键能数据(298.15K)	570	19.1.4 常见有机液体的电导率	596
17.2.7 常见物质的饱和蒸气压与温度的关系	571	19.1.5 某些熔融电解质中阴阳离子的迁移数	598
17.2.8 纯水的饱和蒸气压与温度的关系	572	19.2 金属电阻率及其温度系数	598
第 18 章 溶液热力学和相平衡热力学数据	574	19.3 可逆电池的电极电势	599
18.1 溶液热力学数据	574	19.3.1 标准电极氢标还原电极电势	599
18.1.1 不同温度下气体在水中的亨利常数	574	19.3.2 常用参比电极的电极电势及温度系数	611
18.1.2 常用酸、碱、盐溶液的活度系数(298.15 K)	580	19.3.3 不同温度下饱和甘汞电极(SCE)的电极电势	611
18.1.3 稀溶液的依数性常数	583	19.3.4 甘汞电极的电极电势与温度的关系	612
18.2 相平衡数据	584	19.3.5 韦斯顿(Weston)标准电池电动势不同温度的校正值	612
18.2.1 常见有机溶剂间的共沸混合物	584	19.4 不可逆电极过程	612
18.2.2 一些溶剂与水形成的二元共沸物	584	19.4.1 常见气体在不同电极上的超电势(过电位)	612
18.2.3 某些水-盐的最低共熔温度	585	19.4.2 水溶液中各种电极上氢的超电势(过电位)——塔菲尔(Tafel)公式中的参数值 a , b 及交换电流密度 i_0 ($i = 1\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	614
18.2.4 部分金属单质的低共熔混合物	585	第 20 章 动力学数据	615
18.2.5 部分无机化合物的共熔	586	20.1 简单级数反应的动力学参数	615
18.2.6 部分单质气体的临界常数	586	20.1.1 一些典型反应的活化能 E_a 和指前因子 A 的值	615
18.2.7 某些有机化合物的临界常数	588	20.1.2 某些三分子反应的动力学参数	616
18.2.8 某些无机化合物的临界常数	592	20.2 复杂反应动力学-若干平行反应的正向与逆向的反应速率常数	616
第 19 章 电化学数据	594	20.3 气相反应动力学	617
19.1 电解质溶液	594	20.3.1 某些物质热分解反应的活化能及其相应键的断裂能	617
19.1.1 常见离子水溶液中无限稀释时的摩尔电导率	594	20.3.2 一些包括原子和自由基的双分子置换反应的动力学参数	618
19.1.2 一些电解质水溶液在不同浓度时的摩尔电导率	594		
19.1.3 不同浓度的 KCl 溶液在不同			

20.3.3	几种混合气体的爆炸极限	618	21.2.2	临界胶束浓度与碳氢链结构的关系	633
20.4	液相反应动力学	619	21.2.3	部分表面活性剂的胶束聚集数	634
20.4.1	五氧化二氮在不同溶剂中进行分解反应的动力学参数	619	21.2.4	部分表面活性剂在水溶液的饱和吸附量和分子最小截面积	634
20.4.2	部分液相反应的标准摩尔体积和标准摩尔熵	619	21.2.5	部分表面活性剂的Krafft点	635
20.5	酶催化动力学	620	21.2.6	部分表面活性剂的HLB值	635
20.5.1	某些酶的活性——转换数	620	21.3	胶体化学常用数据	641
20.5.2	某些酶反应的米氏常数 K_m 值	620	第 22 章 部分仪器常数		642
20.6	光化学反应	620	22.1	热电偶热电势与温度换算表	642
20.6.1	几种常用光源的波长及强度值	620	22.1.1	铂铑-铂热电偶(分度号 LB-3; 新分度号 S)	642
20.6.2	同一反应在气相和液相中的量子产率比较	621	22.1.2	镍铬-镍硅(镍铬-镍铝)热电偶(分度号 EU-2; 新分度号 K)	648
20.6.3	某些溶液中光化学反应的量子产率	621	22.1.3	镍铬-考铜热电偶(分度号 EA-2; 分度号 E)	653
第 21 章 胶体和界面相关数据		623	22.2	热电阻与温度换算	658
21.1	界面化学常用数据	623	22.2.1	铂热电阻分度表(分度号: Pt100)	658
21.1.1	不同温度下水的表面张力 σ	623	22.2.2	铜热电阻分度表(分度号: Cu50)	662
21.1.2	常见无机物的表面张力	623	22.3	恒温槽常用加热浴种类	663
21.1.3	常见有机化合物的表面张力	624	22.4	常用冷却剂	663
21.1.4	水与某种液体(2)之间的两相界面张力	630	22.4.1	一种盐、酸或碱和水或冰组成的冷却剂	663
21.1.5	汞与某种液体(2)之间的两相界面张力	630	22.4.2	两种盐和水组成的冷却剂	665
21.1.6	部分有机液体对金属固体的接触角	631	22.4.3	两种盐和冰组成的冷却剂	665
21.1.7	水对部分有机化合物的接触角	631	22.4.4	干冰冷却剂和气体冷却剂	666
21.1.8	作为吸附质分子的截面积	632	附录 元素的相对原子质量表		668
21.2	表面活性剂数据	632	参考文献		670
21.2.1	某些表面活性剂在水溶液中的临界胶束浓度 cmc	632			

第一篇 基本原理

第1章 热力学

1.1 热力学基本概念

1.1.1 热力学的一般概念

(1) 系统和环境

系统是指被人们选作研究的对象，如反应器中进行的某种化学反应，烧杯里盛装的某种溶液等。也称为体系。

环境是指和所研究的系统有相互联系的外界，这种联系是指系统和环境间有物质和能量的交换。

根据和环境联系的不同情况，系统可分成三种。

开放系统：与环境既有物质又有能量交换的系统，也称敞开系统。

隔离系统：与环境既无物质又无能量交换的系统，也称孤立系统。

封闭系统：与环境有能量交换而无物质交换的系统，在经典热力学中，如不特别指明，研究的多是封闭系统。

(2) 过程和途径

当系统和环境间发生物质和能量交换时，系统的状态就会发生变化，这种变化称为过程。

途径则是指变化过程所遵循的具体路线。

由于进行过程的条件不同，便有各种不同的过程，如下。

等温过程：系统的始态和终态的温度相等，并且始终等于环境温度的过程。例如水在 373.15K 温度下汽化为相同温度的水蒸气的过程。

等压过程：系统的始态和终态的压力相等，并且始终等于环境压力的过程。例如在 1 个标准大气压^①下，液态水加热升温的过程。

等容过程：系统的体积保持不变的过程。如在氧弹反应器中进行的燃烧反应。

① 1 个标准大气压 = 100kPa。

绝热过程：系统和环境间没有热交换的过程。如在杜瓦瓶中进行的酸碱中和反应。

如果从过程的本质考虑，则分为化学变化过程和物理变化过程。

化学变化过程：即化学反应过程。

物理变化过程：又分为相变过程（如蒸发、升华、熔化、凝结等）和无相变的简单状态变化过程（如压力、体积或温度等变量变化的过程）。

（3）状态和状态性质

系统中决定状态的所有性质均不随时间而变化时，系统处于一种“定态”，称为“热力学平衡状态”，简称状态。

某一系统的状态是通过某些化学性质（化学成分）和物理性质（温度、压力、体积、质量、密度、浓度等）去表征的，这类表征系统状态的性质称为**状态性质**。

（4）状态方程、状态变量和状态函数

状态方程：同一系统的各个性质之间是互相关联、互相制约的，要确定该系统的状态并不需要知道全部状态性质，而只需要知道其中 $n-1$ 个即可，另一个状态性质，其数值依赖于其他状态性质，若把这种相互关系用函数和独立变量（或变数，下文中全部用变量表示）的形式表示出来就称为**状态方程**。如理想气体状态方程 $pV=nRT$ 。

状态函数：就是系统的状态性质，其数值仅取决于系统所处的状态，而与系统的历史无关；它的变化值仅取决于系统的始态和终态，而与变化的途径无关。

状态变量：把状态方程中作为独立变量的状态性质称为**状态变量**。

（5）过程方程和过程函数

过程方程：联系某个系统的初始状态和终了状态的各状态函数之间的方程，热力学上称为**过程方程**。这类方程式通常用可测量 p 、 V 和 T 来表达。如等温过程方程式为： $p_1V_1=p_2V_2=常数$ 。

过程函数：指描述系统状态变化过程的物理量，功、热等都是过程函数。

过程函数不只与起初和最终的状态有关，也和中间经过的路径有关。

（6）广度性质和强度性质

广度性质（或广延性质、容量性质）：是指与系统中物质的数量成正比的性质，如体积、质量。广度性质具有加和性，如一瓶气体的体积是瓶中各部分气体体积的总和。

强度性质：是指与系统中物质的数量无关的性质，如温度、压力、密度、黏度和各种摩尔性质（由广度性质除以物质的量 n 而得，如摩尔体积、摩尔热容等）。强度性质没有加和性，如一瓶气体的温度或压力的数值和瓶内任何部分气体的温度或压力的数值是相同的。

（7）热力学平衡

当系统的诸性质皆不随时间而改变时，该系统处于一定的状态，也就是**热力学平衡状态**。