



成功笔记系列丛书

物理化学 成功笔记

成功笔记系列丛书编写委员会◎编



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

物理化学



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

物理化学

上册 第四版



NOTES TO SUCCESS

哈尔滨工程大学出版社

成功笔记系列丛书

物理化学成功笔记

(配天津大学物理化学教研室第四版教材·高教版)

成功笔记系列丛书编写委员会 编

哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

本书是配合天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》而编写的辅导书。全书按教材的章节顺序编排,对教材中的重点、难点进行了细致的总结和讲解,并给学生留下了自己进行总结和小结的空间,旨在帮助学生掌握《物理化学》的基本知识,达到将书“读薄、读透”的目的。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学成功笔记/《成功笔记系列丛书》编写委员会编. —哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2007.11

(成功笔记系列丛书)

ISBN 978 - 7 - 81133 - 121 - 9

I . 物… II . 成… III . 物理化学 - 高等学校 - 教学参考资料 IV . O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 166891 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开 本 787mm × 960mm 1/16
印 张 10.25
字 数 127 千字
版 次 2007 年 11 月第 1 版
印 次 2007 年 11 月第 1 次印刷
定 价 15.00 元

<http://press.hrbeu.edu.cn>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

成功笔记系列丛书编委会

主 任 罗东明

副主任 李刚俊 王卫国

编 委 陈 明 杨怡琳 胡乃文

王彩霞 刘剑秋 石 岭

经过精心的策划和组织,与高等学校优秀教材相配套的成功笔记系列丛书出版面世了。

一直以来,课堂上“老师讲、学生记”已经成为学校教学约定俗成的习惯。但是,很多学生因为忙于记录而忽略了对知识的理解和吸收,影响了课堂听课效果。而且近几年来教学方法和手段也在不断地发展和变化,多媒体教学和双语教学等也越来越广泛,而在这些过程中学生也根本来不及记录笔记。

本套丛书的编辑出版正是为了解决学生遇到的以上问题。丛书以大学课程的教学大纲为依据,以国内通用的权威教材为基础,收集、整理了部分课程的笔记,总结和归纳了相关知识点,帮助学生从机械记录老师板书或教案的工作中解脱出来,有更多的时间和精力、更大的自由来灵活掌握老师的讲解,汲取更多的知识。本套丛书有如下特点:

1. 优秀教师编写。笔记与教材内容紧密结合,而更强调知识体系的连贯性和完整性,对教材中的主要内容进行细致讲解,知识结构清晰明了。丛书是集中了多位在教学第一线的优秀教师多年教学过程中对知识的总结和概括,而不是书本的简单重复,帮助学生真正做到将书“读薄,读透”。

2. 随文安排加宽的空白处(即 Margin 部分),给学生以听课过程中随堂补充记录对知识的补充、说明、理解、例题、习题的空间,这样一方面便于学生课上结合笔记学习,提高学习效率,另一方面,也便于学生课后对老师讲授的内容进行有效、有序的复习。并且书中的每一章最后都有小结及学习体会部分,方便学生进行自我总结和自我归纳,加深理解。

3. 版本小巧,携带方便。

希望本套丛书的出版能够真正地帮助同学们的课堂和课后的学习,使其摆脱临摹老师的板书和教案的负担,有更多的时间扎实、认真地对课堂知识进行理解和吸收,从而走向成功之路。

由于时间仓促,本书还有很多的不足之处,欢迎读者提出宝贵的意见和建议,来信请寄哈尔滨工程大学出版社。E-mail: cbs

_shil@hrbeu.edu.cn

绪 论	1
0.1 物理化学课程的内容	1
0.2 学习物理化学的要求及方法	1
0.3 物理量的表示及运算	1
本章小结与学习体会	3
第1章 气体的 pVT 关系	4
1.1 理想气体状态方程	4
1.2 理想气体混合物	5
1.3 气体的液化及临界参数	7
1.4 真实气体状态方程	8
1.5 对应状态原理及普遍化压缩因子图	11
本章小结与学习体会	13
第2章 热力学第一定律	14
2.1 热力学基本概念	14
2.2 热力学第一定律	15
2.3 恒容热、恒压热、焓	17
2.4 热容、恒容变温过程、恒压变温过程	18
2.5 焦耳实验,理想气体的热力学能、焓	20
2.6 气体可逆膨胀压缩过程,理想气体绝热 可逆过程方程式	21
2.7 相变化过程	23
2.8 溶解焓及混合焓	23
2.9 化学计量数、反应进度和标准摩尔反应焓	24
2.10 由标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓 计算标准摩尔反应焓	25
2.11 节流膨胀与焦耳-汤姆逊效应	27
本章小结与学习体会	28
第3章 热力学第二定律	29
3.1 卡诺循环	29
3.2 热力学第二定律	31
3.3 熵,熵增原理	32

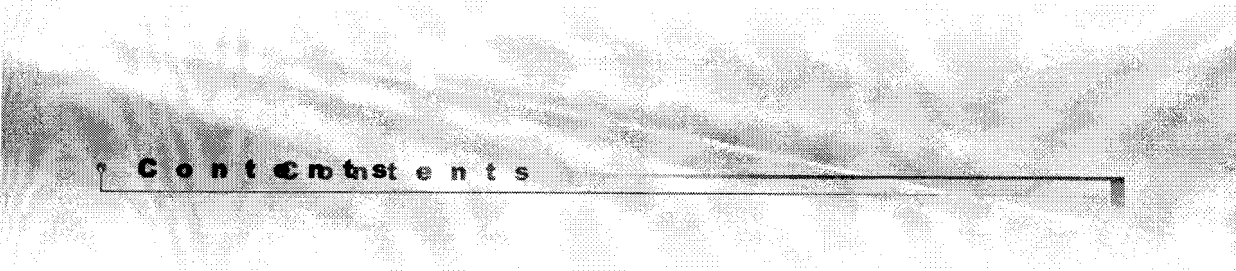
• Contents

3.4	单纯 pVT 变化熵变的计算	34
3.5	相变过程熵变的计算	36
3.6	热力学第三定律和化学变化过程熵变的计算	36
3.7	亥姆霍兹函数和吉布斯函数	37
3.8	热力学基本方程	39
3.9	克拉佩龙方程	40
3.10	吉布斯-亥姆霍兹方程和麦克斯韦关系式	41
	本章小结与学习体会	43
第4章	多组分系统热力学	44
4.1	偏摩尔量	44
4.2	化学势	47
4.3	气体组分的化学势	48
4.4	拉乌尔定律和亨利定律	49
4.5	理想液态混合物	50
4.6	理想稀溶液	51
4.7	稀溶液的依数性	52
4.8	逸度与逸度因子	54
4.9	活度及活度因子	55
	本章小结与学习体会	58
第5章	化学平衡	59
5.1	化学反应的等温方程	59
5.2	理想气体化学反应的标准平衡常数	60
5.3	温度对标准平衡常数的影响	62
5.4	其他因素对理想气体化学平衡的影响	63
5.5	同时反应平衡组成的计算	64
5.6	真实气体反应的化学平衡	64
5.7	混合物和溶液中的化学平衡	65
	本章小结与学习体会	67
第6章	相平衡	68
6.1	相律	68
6.2	杠杆规则	69

6.3	单组分系统相图	70
6.4	二组分理想液态混合物的气 - 液平衡相图	72
6.5	二组分真实液态混合物的气 - 液平衡相图	73
6.6	精馏原理	75
6.7	二组分液态部分互溶系统及完全不互溶系统的 气 - 液平衡相图	75
6.8	二组分固态不互溶系统液 - 固平衡相图	77
6.9	二组分固态互溶系统液 - 固平衡相图	78
6.10	生成化合物的二组分凝聚系统相图	79
	本章小结与学习体会	80
第 7 章	电化学	81
7.1	电解质溶液的导电机理及法拉第定律	81
7.2	离子的迁移数	82
7.3	电导、电导率和摩尔电导率	83
7.4	电解质的平均离子活度因子及德拜 - 休克尔极限公式	85
7.5	可逆电池及其电动势的测定	87
7.6	原电池热力学	88
7.7	电极电势和液体接界电势	89
7.8	电极的种类	90
7.9	原电池设计举例	91
7.10	分解电压	92
7.11	极化作用	92
7.12	电解时的电极反应	94
	本章小结与学习体会	95
第 8 章	量子力学基础	96
第 9 章	统计热力学初步	96
9.1	粒子各运动形式的能级及能级的简并度	96
9.2	能级分布的微态数及系统的总微态数	98
9.3	最概然分布与平衡分布	101
9.4	玻耳兹曼分布	102

Contents

9.5 粒子配分函数的计算	103
9.6 系统的热力学能与配分函数的关系	106
9.7 系统的摩尔定容热容与配分函数的关系	107
9.8 系统的熵与配分函数的关系	108
9.9 其他热力学函数与配分函数的关系	110
本章小结与学习体会	112
第 10 章 界面现象	113
10.1 界面张力	113
10.2 弯曲液面的附加压力及其后果	114
10.3 固体表面	115
10.4 液-固界面	118
10.5 溶液表面	120
本章小结与学习体会	122
第 11 章 化学动力学	123
11.1 化学反应的反应速率及速率方程	123
11.2 速率方程的积分形式	126
11.3 速率方程的确定	128
11.4 温度对反应速率的影响,活化能	129
11.5 典型复合反应	131
11.6 复合反应速率的近似处理法	132
11.7 链反应	133
11.8 气体反应的碰撞理论	134
11.9 势能面与过渡状态理论	135
11.10 溶液中反应	135
11.11 多相反应	136
11.12 光化学	137
11.13 催化作用的通性	139
11.14 单相催化反应	140
本章小结与学习体会	141
第 12 章 胶体化学	142
12.1 胶体系统的制备	142



Contents

12.2 胶体系统的光学性质	143
12.3 胶体系统的动力性质	144
12.4 溶胶系统的电学性质	145
12.5 溶胶的稳定与聚沉	147
本章小结与学习体会	149

绪 论

0.1 物理化学课程的内容

物理化学的主要理论支柱:热力学、统计力学和量子力学。

物理化学:从化学现象与物理现象的联系中寻找化学变化的规律,主要研究物质的相变化和化学变化。

相:物质通常呈气、液或固三种聚集状态,物质的任一均匀状态均称为相。

变化的可能性:一定条件下,变化可能进行的方向以及变化可能达到的限度(平衡态)。

0.2 学习物理化学的要求及方法

在学习这门课程时,要做到以下两点:

(1)重视运用数学方法论证和使用公式、定律严格地阐述相结合来学习;

(2)处理问题时既要抽象化也要理想化。

0.3 物理量的表示及运算

1. 物理量的表示

物理量 A 是由其单位 $[A]$ 和以单位 $[A]$ 表示的量 A 的数值 $\{A\}$ 来表示的,即

$$A = \{A\} \cdot [A]$$

为了区别量本身和用特定单位表示的量的数值,尤其是在

图、表中,用特定单位表示量的数值,用量与单位的比值 $A/[A]$ $= \{A\}$ 表示。

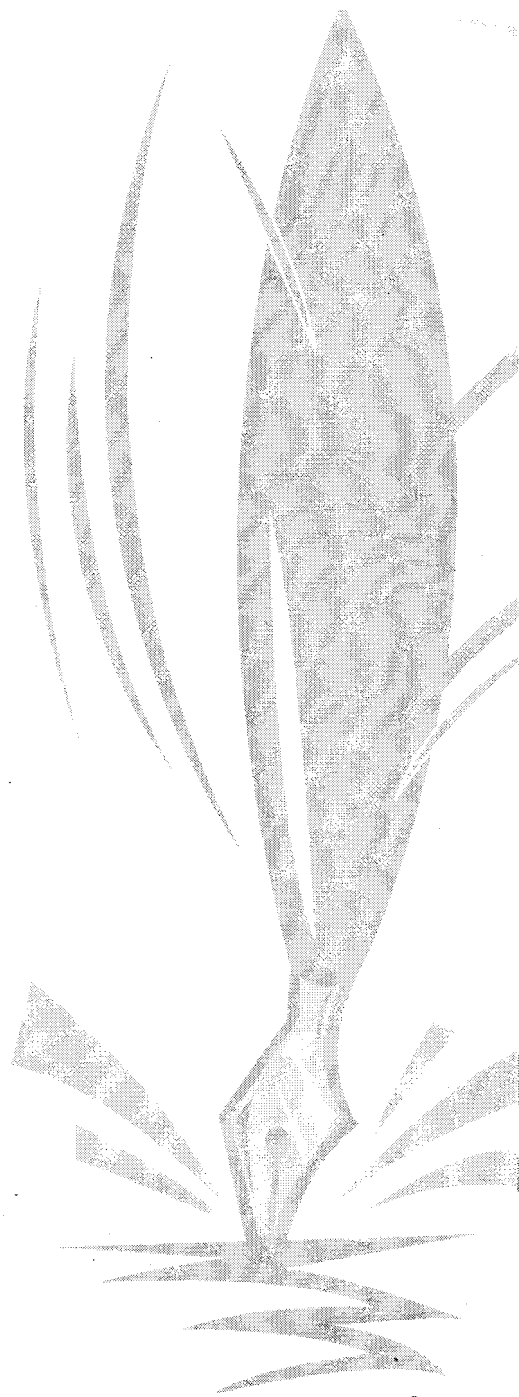
2. 对数中的物理量

$\ln A$ 中的 A 是 $A/[A]$ 的简化表示,对数中的物理量应该先除以其单位后,才能运算。

3. 量值计算

通常在计算时,先列出量方程式,再代入相应的数值和单位,然后计算出结果。

本章小结与学习体会



第1章 气体的 pVT 关系

1.1 理想气体状态方程

1. 理想气体状态方程

经验定律:

(1) 波义尔定律

在物质的量和温度恒定的条件下,有

$$pV = \text{常数}(n, T \text{ 一定})$$

(2) 盖 - 吕萨克定律

在物质的量和压力恒定的条件下,有

$$V/T = \text{常数}(n, p \text{ 一定})$$

(3) 阿伏加德罗定律

在相同的温度和压力下,有

$$V/n = \text{常数}(T, p \text{ 一定})$$

由上面三个经验定律,可以得出以下的方程

$$pV = nRT \quad (\text{理想气体状态方程})$$

上式还可以变化为

$$pV_m = RT$$

$$pV = (m/M) RT$$

其中 R 为摩尔气体常数,数值为 $8.314\ 510\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

2. 理想气体模型

(1) 分子间力

分子间力包括引力和斥力两种。

兰纳德 - 琼斯理论

$$E = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (A, B \text{ 为吸引和排斥常数}, r \text{ 为分子间距离})$$

势能曲线见原教材图 1.1.1。

(2) 理想气体模型

理想气体是真实气体在压力趋于零时的极限情况。在实际中,把较低压力下的气体作为理想气体处理。

理想气体在微观上的特征:分子间无相互作用力;分子本身不占有体积。

3. 摩尔气体常数

在压力趋于零的极限条件下,各种气体的 pVT 行为均服从 $pV_m = RT$ 的定量关系, R 是一个对各种气体都适用的常数。

1.2 理想气体混合物

1. 混合物的组成

(1) 摩尔分数 x 或 y

物质 B 的摩尔分数定义为

$$x_B (\text{或 } y_B) \stackrel{\text{def}}{=} n_B / \sum_A n_A \quad (A \text{ 表示混合物})$$

(2) 质量分数 w_B

物质 B 的质量分数定义为

$$w_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B / \sum_A m_A \quad (A \text{ 表示混合物})$$

(3) 体积分数 φ_B

物质 B 的体积分数定义为

$$\varphi_B \stackrel{\text{def}}{=} x_B V_{m,B}^* / \left(\sum_A x_A V_{m,A}^* \right)$$

式中 $V_{m,A}^*$ 表示在一定的温度和压力下,纯物质 A 的摩尔体积。

2. 理想气体状态方程对理想气体混合物的应用

理想气体混合物的状态方程为

$$pV = nRT = \left(\sum_B n_B \right) RT$$

或是

$$pV = \frac{m}{M_{\text{mix}}} RT$$

式中, n_B 为混合物中某种气体的物质的量, m 为混合物的总质量, M_{mix} 为混合物的摩尔质量。

混合物的摩尔质量 M_{mix} : 混合物中各物质的摩尔质量与其摩尔分数的乘积之和, 同时, 也可以用混合物的总质量除以混合物的总物质的量来计算。

$$M_{\text{mix}} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_B y_B M_B$$

$$M_{\text{mix}} = \sum_B m_B / \sum_B n_B$$

3. 道尔顿定律

分压力: 某一种气体对总压力的贡献。

分压力的计算: $p_B \stackrel{\text{def}}{=} y_B p$ 。

道尔顿定律: 理想气体混合物中某一组分 B 的分压, 等于此组分 B 单独存在于同混和气体相同的温度及总体积下, 所具有的压力。混和气体的总压则等于上述条件下, 所有组分产生的压力的总和。

原则上, 道尔顿定律只适合于理想气体混合物。

4. 阿马加定律

阿马加分体积定律: 理想气体的总体积 V 为各组分分体积 V_B^* 之和。

$$V = \sum_B V_B^*$$

阿马加定律表明, 理想气体混合物的体积具有可加性。

从原则上讲, 此定律也只适合于理想气体混合物, 但是对于低压下的真实混合气体也近似适用。

1.3 气体的液化及临界参数

1. 液体的饱和蒸气压

理想气体在任何条件下都不能液化。

气液平衡: 气体的凝结速度等于液体的蒸发速度。

饱和蒸气: 处于气液平衡状态的气体。

饱和液体: 处于气液平衡状态的液体。

饱和蒸气压: 在一定的温度下, 和液体成平衡的饱和蒸气具有的压力。它由物质的本性决定, 随温度的升高而急速增大。

沸点: 当液体饱和蒸气压与外界压力相等时, 液体沸腾时的温度。在 101.325 kPa 外压下的沸点为正常沸点。

相对湿度 100%: 大气中水蒸气的压力达到其饱和蒸气压的情况。

2. 临界参数

临界温度 T_c : 在此温度以上, 无论加多大的压力, 气体都不会液化。

临界压力 p_c : 当气体处于临界温度时, 使气体液化需要的最低压力。

临界摩尔体积 $V_{m,c}$: 在临界温度和临界压力下, 物质的摩尔体积。

临界状态: 处于临界温度和临界压力下的状态。

3. 真实气体的 $p - V_m$ 图及气体的液化

真实气体 $p - V_m$ 等温线示意图见原教材图 1.3.1, $p - V_m$ 等温线一般可划分为 $T > T_c$, $T < T_c$ 及 $T = T_c$ 三种类型。

(1) $T < T_c$, 出现水平线段。右边体积随 p 变化明显, 为气体, 而左边体积受 p 影响小, 为液体, 中间水平线段为气-液共存, 水平线段为饱和蒸气压。此时, 压力不变, 气体体积为 a 点, 液体体积为 b 点。温度升高, 水平线段缩短, 表明气体和液