



全国普通高等院校工科化学

规划精品教材

# 物理化学

Physical Chemistry

刘 彬  
卢 荣

主编

QGPTGDDYXGKH XGHHJPJC



华中科技大学出版社  
<http://www.hustp.com>

全国普通高等院校工科化学规划精品教材

# 物 理 化 学

主 编：刘 彬 卢 荣

副主编：林树坤 傅 敏

丁卫和 胡立新

参 编：刘朝晖 叶 旭 赵玉宝

焦 萍 谭年元

华中科技大学出版社

中国·武汉

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/刘 彬 卢 荣 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2008年2月  
ISBN 978-7-5609-4317-6

I. 物… II. ①刘… ②卢… 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(2007)第179485号

物理化学

刘 彬 卢 荣 主编

责任编辑:熊 彦

封面设计:刘 卉

责任校对:朱 霞

责任监印:熊庆玉

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山

邮编:430074

电话:(027)87557437

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:华中科技大学印刷厂

开本:710mm×1000mm 1/16

印张:23.75

字数:480 000

版次:2008年2月第1版

印次:2008年2月第1次印刷

定价:35.80元

ISBN 978-7-5609-4317-6/O·429

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

## 内 容 提 要

本书是根据近年来我国物理化学课程的教学现状和教育部 1995 年审定的《高等工科院校物理化学课程教学基本要求》，由全国 9 所高等院校的物理化学教师编写的。本书共分十章，内容包括绪论、气体、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、化学动力学基础、界面现象、胶体分散系统与大分子溶液。在编写过程中，本着“由浅入深”和“少而精”的原则，力求内容的科学性和先进性，突出概念、基本规律，强调应用，开启思路。

本书可作为高等工科院校化工、轻工、石油、生物工程、材料、食品、环境、高分子、制药等专业的教材或参考书，也可供其他院校相关专业参考使用。

# 全国普通高等院校工科化学规划精品教材

## 编 委 会

### 主 任

- 吴元欣 武汉工程大学校长, 化学工程与工艺专业教学指导分委员会委员  
孙兆林 辽宁石油化工大学校长, 化学类专业教学指导分委员会委员  
郑旭煦 重庆工商大学副校长, 制药工程专业教学指导分委员会委员

### 副主任

- 程功臻 武汉大学教授, 化学类专业教学指导分委员会委员  
代 斌 石河子大学教授, 化学类专业教学指导分委员会委员  
刁国旺 扬州大学教授, 化学基础课程教学指导分委员会委员  
樊 君 西北大学教授, 制药工程专业教学指导分委员会委员  
马万勇 山东轻工业学院教授, 化学基础课程教学指导分委员会委员  
杨亚江 华中科技大学教授, 化学工程与工艺专业教学指导分委员会委员  
张 珩 武汉工程大学教授, 制药工程专业教学指导分委员会委员

### 编 委(按姓氏拼音排序)

- |     |         |     |          |
|-----|---------|-----|----------|
| 蔡定建 | 江西理工大学  | 聂长明 | 南华大学     |
| 车振明 | 西华大学    | 庞素娟 | 海南大学     |
| 丁一刚 | 武汉工程大学  | 邱凤仙 | 江苏大学     |
| 傅 敏 | 重庆工商大学  | 宋欣荣 | 湖南工程学院   |
| 贡长生 | 武汉工程大学  | 王金华 | 湖北工业大学   |
| 郭书好 | 暨南大学    | 许培援 | 郑州轻工业学院  |
| 胡立新 | 湖北工业大学  | 姚国胜 | 常州工学院    |
| 李炳奇 | 石河子大学   | 易 兵 | 湖南工程学院   |
| 李东风 | 长春工业大学  | 尹建军 | 兰州理工大学   |
| 李 华 | 郑州大学    | 张光华 | 陕西科技大学   |
| 李宪臻 | 大连轻工业学院 | 张金生 | 辽宁石油化工大学 |
| 李再峰 | 青岛科技大学  | 张 龙 | 长春工业大学   |
| 李忠铭 | 江汉大学    | 郑燕升 | 广西工学院    |
| 林树坤 | 福州大学    | 钟国清 | 西南科技大学   |
| 刘 彬 | 黄石理工学院  | 周梅村 | 昆明理工大学   |
| 刘志国 | 武汉工业学院  | 周仕学 | 山东科技大学   |

## 前 言

物理化学是化工、生物工程、材料、轻工、制药、环境工程等专业的一门理论性很强的基础课,它研究的是化学反应的普遍规律。通过对物理化学的学习,可以对化学反应的规律有更本质的了解。

近年来,我国高等教育取得了较大的发展,教学体系、教学内容的改革对物理化学课程的教学和物理化学教材的建设提出了更高的要求。目前国内出版的物理化学教材虽多,但其中绝大部分是面向多学时教学的,这对学时数不超过 80 的专业而言,就显得篇幅过大。鉴于此种状况,在华中科技大学出版社于 2006 年夏组织的有全国近 30 所高校的教师参加的工科化学规划精品教材编写研讨会上,编委们确定本书编写的原则是:不要完全照搬教学大纲的框架,不要一味追求内容的新、高、深,要面向广大的读者,使本书能适应不同层次院校的教学要求。

在本书的编写过程中,我们参考了大量国内外出版的有关教材和专著,不仅注意了与无机化学等课程的衔接,也在阐述热力学原理的同时,详细介绍其在实际中的应用。热力学的概念抽象、难懂,不易用于分析实际问题。因此,本书力求从基本概念、基本原理和基本方法入手,使学生在基础学习阶段就对热力学的理论性和实用性有充分的感受。这样,不但有利于学生加强对基本概念、基本原理的理解,也有利于培养学生解决实际问题的能力,为后续课程的学习打下良好的基础。其中,书中带“\*”内容可根据教学的实际情况,作为选学内容。

本书中的一些名词、术语、物理量符号等均采用现行国家标准。

参加本书编写的有:刘彬、焦萍(黄石理工学院,绪论、第 2 章、附录),卢荣(西北大学,第 8 章),林树坤(福州大学,第 6 章),傅敏(重庆工商大学,第 10 章),胡立新(湖北工业大学,第 3 章),丁卫和、谭年元(湖南工程学院,第 7 章),赵玉宝(南华大学,第 9 章),刘朝晖(郑州轻工业学院,第 5 章),叶旭(西南科技大学,第 1 章、第 4 章)。全书最后由刘彬、卢荣修改定稿。

此外,华中科技大学出版社的相关编辑为本书的编写和出版付出了辛勤的劳动,在此一并表示感谢。

限于编者的水平,书中难免有不足或错误之处,欢迎读者批评指正。

编 者

2008 年 1 月

# 目 录

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| 绪论                            | (1)  |
| 第 1 章 气体                      | (5)  |
| 1.1 气体经验定律和理想气体状态方程           | (5)  |
| 1.1.1 气体经验定律                  | (5)  |
| 1.1.2 理想气体状态方程                | (6)  |
| 1.1.3 分子间力与理想气体模型             | (6)  |
| 1.1.4 摩尔气体常数                  | (8)  |
| 1.2 道尔顿分压定律和阿马格分体积定律          | (8)  |
| 1.2.1 理想气体混合物组成的表示方法          | (8)  |
| 1.2.2 理想气体状态方程对理想气体混合物的应用     | (9)  |
| 1.2.3 道尔顿分压定律                 | (9)  |
| 1.2.4 阿马格分体积定律                | (10) |
| 1.3 实际气体状态方程                  | (10) |
| 1.3.1 实际气体的行为                 | (10) |
| 1.3.2 范德华方程                   | (12) |
| 1.3.3 其他重要实际气体状态方程            | (13) |
| 1.4 临界状态和对应状态原理               | (14) |
| 1.4.1 液体的饱和蒸气压                | (14) |
| 1.4.2 临界参数                    | (14) |
| 1.4.3 实际气体的 $p$ - $V$ 图及气体的液化 | (15) |
| 1.4.4 对应状态原理                  | (16) |
| 1.4.5 普遍化压缩因子图                | (17) |
| 习题                            | (18) |
| 第 2 章 热力学第一定律                 | (20) |
| 2.1 基本概念及术语                   | (21) |
| 2.1.1 系统和环境                   | (21) |
| 2.1.2 状态函数和系统性质               | (22) |
| 2.1.3 过程和途径                   | (23) |
| 2.2 热力学第一定律的有关概念和数学表达式        | (24) |
| 2.2.1 热                       | (24) |
| 2.2.2 功                       | (24) |

|                         |      |
|-------------------------|------|
| 2.2.3 热力学能              | (27) |
| 2.2.4 热力学第一定律的数学表达式     | (27) |
| 2.3 恒容热、恒压热、焓           | (29) |
| 2.3.1 恒容热               | (29) |
| 2.3.2 恒压热与焓             | (29) |
| 2.4 焦耳实验及理想气体的热力学能、焓    | (29) |
| 2.5 热容                  | (31) |
| 2.5.1 热容的定义             | (31) |
| 2.5.2 摩尔定容热容和摩尔定压热容     | (31) |
| 2.5.3 热容与温度的关系          | (32) |
| 2.6 可逆过程和最大功            | (32) |
| 2.7 理想气体绝热可逆过程          | (37) |
| 2.8 热化学                 | (39) |
| 2.8.1 化学反应热效应           | (39) |
| 2.8.2 热化学方程式            | (40) |
| 2.8.3 赫斯定律              | (41) |
| 2.9 标准摩尔生成焓             | (41) |
| 2.9.1 标准摩尔生成焓的定义        | (41) |
| 2.9.2 由标准摩尔生成焓求标准摩尔反应焓  | (42) |
| 2.10 标准摩尔燃烧焓            | (43) |
| 2.10.1 标准摩尔燃烧焓的定义       | (43) |
| 2.10.2 由标准摩尔燃烧焓求标准摩尔反应焓 | (43) |
| 2.11 反应热效应与温度的关系        | (43) |
| 2.12 相变焓                | (45) |
| 习题                      | (46) |
| 第3章 热力学第二定律             | (50) |
| 3.1 卡诺循环                | (51) |
| 3.2 自发过程和热力学第三定律的经典描述   | (53) |
| 3.2.1 自发过程及其共同特征        | (53) |
| 3.2.2 热力学第二定律的经典表述      | (54) |
| 3.3 熵的概念及有关计算           | (55) |
| 3.3.1 可逆过程的热温商——熵函数     | (55) |
| 3.3.2 不可逆过程的热温商         | (56) |
| 3.3.3 热力学第二定律的数学表达式     | (56) |
| 3.3.4 熵变的计算             | (57) |

|                                    |      |
|------------------------------------|------|
| 3.4 亥姆霍兹函数和吉布斯函数                   | (64) |
| 3.4.1 亥姆霍兹函数                       | (64) |
| 3.4.2 吉布斯函数                        | (65) |
| 3.4.3 变化的方向及平衡条件                   | (66) |
| 3.4.4 吉布斯函数变的计算                    | (67) |
| 3.5 热力学函数之间的关系                     | (68) |
| 3.5.1 热力学函数的基本公式                   | (68) |
| 3.5.2 麦克斯韦关系式及其应用                  | (70) |
| 3.5.3 吉布斯-亥姆霍兹方程                   | (72) |
| 3.6 克拉贝龙方程                         | (73) |
| 3.6.1 克拉贝龙方程的推导                    | (73) |
| 3.6.2 液-固平衡、固-固平衡时克拉贝龙方程积分式        | (74) |
| 3.6.3 液-气、固-气平衡的蒸气压方程——克劳修斯-克拉贝龙方程 | (75) |
| * 3.7 非平衡热力学简介                     | (77) |
| 3.7.1 热力学从平衡态向非平衡态的发展              | (77) |
| 3.7.2 局域平衡假设                       | (78) |
| 3.7.3 熵流和熵产生                       | (79) |
| 3.7.4 熵产生速率的基本方程                   | (79) |
| 3.7.5 昂萨格倒易关系                      | (80) |
| 3.7.6 最小熵产生原理                      | (81) |
| 3.7.7 非线性非平衡态热力学                   | (82) |
| 习题                                 | (83) |
| 第4章 多组分系统热力学                       | (89) |
| 4.1 偏摩尔量                           | (89) |
| 4.1.1 偏摩尔量的定义                      | (91) |
| 4.1.2 偏摩尔量与摩尔量的关系                  | (91) |
| 4.1.3 集合公式                         | (91) |
| 4.1.4 吉布斯-杜亥姆公式                    | (92) |
| * 4.1.5 偏摩尔量的计算举例                  | (92) |
| 4.2 化学势                            | (93) |
| 4.2.1 化学势的定义                       | (93) |
| 4.2.2 过程自发性的化学势判据                  | (94) |
| 4.2.3 有关化学势的公式                     | (95) |
| 4.3 气体的化学势                         | (96) |
| 4.3.1 纯组分理想气体的化学势                  | (96) |

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| 4.3.2 混合理想气体的化学势            | (96)  |
| 4.3.3 实际气体的化学势——逸度的概念       | (97)  |
| 4.3.4 纯液体或纯固体的化学势           | (97)  |
| 4.4 拉乌尔定律和亨利定律              | (98)  |
| 4.4.1 拉乌尔定律                 | (98)  |
| 4.4.2 亨利定律                  | (98)  |
| 4.4.3 拉乌尔定律与亨利定律的对比         | (99)  |
| 4.5 理想液态混合物                 | (99)  |
| 4.5.1 理想液态混合物的定义            | (99)  |
| 4.5.2 理想液态混合物中物质的化学势        | (100) |
| 4.5.3 理想液态混合物的特性            | (100) |
| 4.5.4 组成理想液态混合物过程中热力学函数的改变  | (101) |
| 4.6 理想稀溶液                   | (102) |
| 4.6.1 理想稀溶液的定义              | (102) |
| 4.6.2 理想稀溶液中各组分的化学势         | (103) |
| 4.6.3 理想稀溶液与其晶态溶质间的平衡       | (103) |
| 4.6.4 分配定律——溶质在两互不相溶的液相中的分配 | (104) |
| 4.7 稀溶液的依数性                 | (105) |
| 4.7.1 溶剂蒸气压下降               | (105) |
| 4.7.2 沸点升高                  | (105) |
| 4.7.3 凝固点降低                 | (106) |
| 4.7.4 渗透压                   | (107) |
| 4.8 真实液态混合物                 | (110) |
| 4.8.1 真实液态混合物对理想液态混合物的偏差    | (110) |
| 4.8.2 活度与活度因子的概念            | (111) |
| 4.8.3 真实稀溶液                 | (112) |
| 习题                          | (113) |
| 第5章 化学平衡                    | (117) |
| 5.1 化学反应的方向和限度              | (118) |
| 5.1.1 化学反应系统的吉布斯函数          | (118) |
| 5.1.2 化学反应的平衡常数和等温方程        | (120) |
| 5.2 标准摩尔生成吉布斯函数             | (123) |
| 5.2.1 标准摩尔反应吉布斯函数           | (123) |
| 5.2.2 标准摩尔生成吉布斯函数           | (123) |
| 5.3 平衡常数的表示方法               | (124) |

|                                                    |       |
|----------------------------------------------------|-------|
| 5.3.1 气相反应 .....                                   | (124) |
| 5.3.2 液相反应 .....                                   | (126) |
| 5.3.3 复相反应 .....                                   | (126) |
| 5.3.4 平衡常数与化学方程式写法的关系 .....                        | (127) |
| 5.4 平衡常数的实验测定 .....                                | (127) |
| 5.4.1 平衡常数的实验直接测定 .....                            | (128) |
| 5.4.2 平衡常数的计算 .....                                | (128) |
| 5.5 温度对平衡常数的影响 .....                               | (131) |
| 5.6 平衡混合物组成的计算 .....                               | (132) |
| 5.7 其他因素对化学平衡的影响 .....                             | (134) |
| 5.7.1 压力对化学平衡的影响 .....                             | (134) |
| 5.7.2 惰性气体对化学平衡的影响 .....                           | (136) |
| 5.7.3 浓度对化学平衡的影响 .....                             | (136) |
| 5.8 反应的耦合 .....                                    | (142) |
| 5.9 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $T$ 关系的近似公式及其应用 ..... | (143) |
| 习题 .....                                           | (144) |
| 第6章 相平衡 .....                                      | (148) |
| 6.1 相律 .....                                       | (148) |
| 6.1.1 相 .....                                      | (149) |
| 6.1.2 组分数 .....                                    | (149) |
| 6.1.3 自由度 .....                                    | (150) |
| 6.1.4 相律的推导 .....                                  | (150) |
| 6.2 单组分系统的相平衡 .....                                | (152) |
| 6.2.1 单组分系统相平衡的理论基础 .....                          | (152) |
| 6.2.2 水的三相平衡数据与相图 .....                            | (152) |
| 6.2.3 固态物质的升华提纯 .....                              | (155) |
| 6.2.4 相图的说明 .....                                  | (156) |
| 6.3 二组分系统的相图及其应用 .....                             | (157) |
| 6.3.1 二组分理想液态混合物的完全互溶双液系平衡相图 .....                 | (157) |
| 6.3.2 杠杆规则 .....                                   | (159) |
| 6.3.3 蒸馏原理 .....                                   | (160) |
| 6.3.4 精馏的原理 .....                                  | (161) |
| 6.3.5 部分互溶的双液系 .....                               | (163) |
| 6.3.6 完全不互溶双液系——水蒸气蒸馏 .....                        | (165) |
| 6.3.7 生成完全互溶的二组分固-液系统 .....                        | (166) |

|                                                            |       |
|------------------------------------------------------------|-------|
| 6.3.8 固相部分互溶的二组分固-液系统 .....                                | (168) |
| 6.3.9 固相完全不互溶的二组分固-液系统 .....                               | (169) |
| 6.3.10 生成稳定和不稳定化合物的固-液系统 .....                             | (171) |
| * 6.4 三组分系统的相图及其应用 .....                                   | (173) |
| 6.4.1 等边三角形坐标表示法 .....                                     | (173) |
| 6.4.2 部分互溶的三液系 .....                                       | (175) |
| 6.4.3 二固体和一液体的水盐系统 .....                                   | (177) |
| 习题 .....                                                   | (181) |
| 第7章 电化学 .....                                              | (185) |
| 7.1 电解质溶液的导电现象 .....                                       | (185) |
| 7.1.1 第二类导体的导电机理 .....                                     | (185) |
| 7.1.2 法拉第定律 .....                                          | (186) |
| 7.1.3 离子的电迁移 .....                                         | (187) |
| 7.1.4 电解质溶液的电导 .....                                       | (191) |
| 7.1.5 离子独立运动定律 .....                                       | (193) |
| 7.1.6 离子极限摩尔电导率 .....                                      | (194) |
| 7.1.7 电导测定的应用 .....                                        | (195) |
| 7.2 电解质的平均活度与平均活度系数 .....                                  | (197) |
| 7.2.1 平均离子活度与平均离子活度系数 .....                                | (197) |
| 7.2.2 离子强度 .....                                           | (198) |
| 7.2.3 强电解质溶液的离子互吸理论 .....                                  | (199) |
| 7.3 可逆电池的电动势 .....                                         | (201) |
| 7.3.1 可逆电池 .....                                           | (201) |
| 7.3.2 电动势的测定及标准电池 .....                                    | (203) |
| 7.3.3 能斯特方程 .....                                          | (205) |
| 7.3.4 可逆电池标准电动势与平衡常数的关系 .....                              | (205) |
| 7.3.5 电动势及其温度系数与 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 的关系 ..... | (206) |
| 7.4 电极电势 .....                                             | (206) |
| 7.4.1 双电层 .....                                            | (207) |
| 7.4.2 电极电势 .....                                           | (207) |
| 7.4.3 电极电势与反应物活度的关系 .....                                  | (208) |
| 7.4.4 液体接界电势 .....                                         | (211) |
| 7.5 可逆电极的种类和原电池设计 .....                                    | (212) |
| 7.5.1 可逆电极的种类 .....                                        | (212) |
| 7.5.2 原电池设计 .....                                          | (214) |

|                                                                                  |       |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 7.6 电动势测定的应用 .....                                                               | (215) |
| 7.6.1 计算电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 及 $Q_{r,m}$ ..... | (215) |
| 7.6.2 计算电池反应的标准平衡常数 .....                                                        | (216) |
| 7.6.3 测定平均离子活度系数 .....                                                           | (216) |
| 7.6.4 测定难溶盐的溶度积 .....                                                            | (217) |
| 7.6.5 测定溶液的 pH 值 .....                                                           | (218) |
| 7.7 电解和极化现象 .....                                                                | (218) |
| 7.7.1 分解电压 .....                                                                 | (218) |
| 7.7.2 浓差极化和电化学极化 .....                                                           | (220) |
| 7.7.3 极化曲线的测定 .....                                                              | (222) |
| 7.7.4 电解池与原电池极化的差别 .....                                                         | (223) |
| 7.8 电解时电极上的反应 .....                                                              | (224) |
| 7.8.1 阴极反应 .....                                                                 | (224) |
| 7.8.2 阳极反应 .....                                                                 | (225) |
| * 7.9 金属的腐蚀与防腐 .....                                                             | (226) |
| 7.9.1 金属腐蚀分类 .....                                                               | (226) |
| 7.9.2 电化学腐蚀的机理 .....                                                             | (226) |
| 7.9.3 金属的防腐 .....                                                                | (227) |
| * 7.10 化学电源 .....                                                                | (229) |
| 7.10.1 燃料电池 .....                                                                | (230) |
| 7.10.2 二次电池 .....                                                                | (230) |
| 7.10.3 一次电池 .....                                                                | (232) |
| 习题 .....                                                                         | (233) |
| 第 8 章 化学动力学基础 .....                                                              | (236) |
| 8.1 化学反应速率的定义 .....                                                              | (237) |
| 8.2 化学反应的速率方程 .....                                                              | (238) |
| 8.2.1 基元反应和非基元反应及反应机理 .....                                                      | (238) |
| 8.2.2 质量作用定律和反应分子数 .....                                                         | (239) |
| 8.2.3 反应速率的一般形式和反应级数 .....                                                       | (240) |
| 8.2.4 用气体组成分压表示的速率方程 .....                                                       | (242) |
| 8.3 速率方程的积分式 .....                                                               | (242) |
| 8.3.1 零级反应 .....                                                                 | (242) |
| 8.3.2 一级反应 .....                                                                 | (243) |
| 8.3.3 二级反应 .....                                                                 | (245) |
| 8.3.4 $n$ 级反应 .....                                                              | (248) |

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| 8.4 反应速率的实验测定原理与方法 .....      | (251) |
| 8.4.1 物质的动力学实验数据的测定 .....     | (251) |
| 8.4.2 浓度对总反应速率的影响——实验安排 ..... | (252) |
| 8.4.3 浓度对总反应速率的影响——数据处理 ..... | (254) |
| 8.5 温度对反应速率的影响 .....          | (257) |
| 8.6 活化能 .....                 | (261) |
| 8.6.1 基元反应的活化能 .....          | (261) |
| 8.6.2 活化能与反应热的关系 .....        | (263) |
| 8.6.3 活化能的实验测定 .....          | (263) |
| 8.7 典型的复合反应 .....             | (264) |
| 8.7.1 对行反应 .....              | (264) |
| 8.7.2 平行反应 .....              | (266) |
| 8.7.3 连串反应 .....              | (268) |
| 8.8 复合反应速率的近似处理方法 .....       | (269) |
| 8.8.1 控制步骤法 .....             | (269) |
| 8.8.2 稳态近似法 .....             | (270) |
| 8.8.3 平衡态近似法 .....            | (271) |
| 8.8.4 稳态近似法与平衡态近似法的比较 .....   | (272) |
| 8.8.5 复合反应的表观活化能 .....        | (272) |
| 8.9 链反应 .....                 | (273) |
| 8.9.1 链反应的共同步骤 .....          | (273) |
| 8.9.2 直链反应 .....              | (275) |
| 8.9.3 支链反应 .....              | (276) |
| 8.10 反应速率理论简介 .....           | (278) |
| 8.10.1 简单碰撞理论 .....           | (279) |
| 8.10.2 过渡态理论 .....            | (282) |
| 8.11 光化学反应 .....              | (284) |
| 8.11.1 光与光化学反应 .....          | (284) |
| 8.11.2 光化学反应基本定律 .....        | (284) |
| 8.11.3 光化学的量子效率 .....         | (285) |
| 8.11.4 光化学反应的特点 .....         | (286) |
| 8.11.5 光化学反应的机理 .....         | (287) |
| 8.12 催化作用 .....               | (289) |
| 8.12.1 催化剂的定义 .....           | (289) |
| 8.12.2 催化作用的分类 .....          | (289) |

---

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| 8.12.3 催化反应的机理及速率常数      | (290) |
| 8.12.4 催化作用的共同特征         | (291) |
| * 8.13 溶液中的反应和多相反应       | (292) |
| 8.13.1 溶液反应动力学           | (292) |
| 8.13.2 多相反应              | (294) |
| 习题                       | (297) |
| <b>第9章 界面现象</b>          | (302) |
| 9.1 界面张力与界面热力学           | (302) |
| 9.1.1 界面张力               | (303) |
| 9.1.2 表面功与表面吉布斯函数        | (304) |
| 9.1.3 影响界面张力的因素          | (305) |
| 9.1.4 界面热力学关系式           | (306) |
| 9.2 弯曲界面的特性              | (307) |
| 9.2.1 弯曲液面的附加压力          | (307) |
| 9.2.2 弯曲液面的饱和蒸气压         | (309) |
| 9.3 溶液表面吸附               | (312) |
| 9.3.1 溶液表面张力与表面吸附        | (312) |
| * 9.3.2 吉布斯吸附等温式         | (313) |
| 9.3.3 表面活性剂简介            | (316) |
| 9.4 固体表面吸附               | (320) |
| 9.4.1 物理吸附与化学吸附          | (320) |
| 9.4.2 吸附等温线与吸附热力学        | (321) |
| 9.4.3 吸附等温式与吸附理论         | (322) |
| 9.5 液-固界面的润湿             | (326) |
| 9.5.1 润湿现象               | (326) |
| 9.5.2 接触角与杨氏方程           | (327) |
| 9.5.3 固体在溶液中的吸附          | (328) |
| 习题                       | (330) |
| <b>第10章 胶体分散系统与大分子溶液</b> | (332) |
| 10.1 分散系统分类              | (332) |
| 10.2 溶胶的制备与净化            | (334) |
| 10.2.1 溶胶的制备             | (334) |
| 10.2.2 溶胶的净化             | (335) |
| 10.3 胶体系统的基本性质           | (336) |
| 10.3.1 溶胶的光学性质           | (336) |

---

|                                               |       |
|-----------------------------------------------|-------|
| 10.3.2 溶胶的动力学性质                               | (337) |
| 10.3.3 溶胶的电学性质                                | (340) |
| 10.4 溶胶的稳定性和聚沉作用                              | (344) |
| 10.4.1 电解质的聚沉作用                               | (344) |
| 10.4.2 正、负胶体的相互聚沉                             | (345) |
| 10.4.3 高分子化合物的聚沉作用                            | (346) |
| 10.5 DLVO 理论简介                                | (347) |
| 10.6 大分子溶液                                    | (348) |
| 习题                                            | (350) |
| 附录一 国际单位制                                     | (352) |
| 附录二 希腊字母表                                     | (354) |
| 附录三 基本常数                                      | (355) |
| 附录四 换算因数                                      | (355) |
| 附录五 元素的相对原子质量表(1997)                          | (356) |
| 附录六 某些物质的临界参数                                 | (357) |
| 附录七 某些气体的范德华常数                                | (358) |
| 附录八 某些气体的摩尔定压热容与温度的关系                         | (359) |
| 附录九 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔<br>熵及摩尔定压热容 | (360) |
| 参考文献                                          | (363) |

# 绪 论

物理学与化学,作为自然科学的两个分支,关系十分密切。物理现象和化学现象总是紧密地联系着的。历史上,化学家和物理学家的研究是在相互合作、相互促进中进行的。每当化学家们对取得的实践经验试图作出解释,并提升为理论时,或每当他们在研究中遇到难以逾越的障碍时,总是求助于当时的物理学成就,而且受益较多。人们在长期的实践中注意到物理学和化学的相互联系,并且加以总结,逐步形成了一门独立的学科分支——物理化学(physical chemistry)。

## 1. 物理化学的研究对象及其重要意义

物理化学又称为理论化学,是化学学科的一个分支,它是利用化学现象与物理现象的联系去寻找化学变化规律的学科,它是用物理的理论及实验方法来研究化学的一般理论问题。其研究目的,是为了解决生产实际和科学实验向化学提出的理论问题,揭示化学变化的本质,更好地驾驭化学,使之为生产实际服务。那么生产实际和科学实验不断地向化学提出了哪些理论问题呢?大体说来,主要有以下三个方面的问题。

(1) 化学热力学。在指定的条件下,一个化学反应能否自动进行,向什么方向进行,进行到什么程度为止,反应进行时的能量变化究竟是多少,外界条件的改变对反应的方向和限度(即平衡的位置)有什么影响,等等。

(2) 化学动力学。化学反应的速率有多快,复合反应有哪些具体步骤(即反应的机理),外界条件(如浓度、温度、催化剂等)对反应速率有何影响,如何能控制反应进行的速率。

(3) 物质结构。即了解化学系统的微观结构,研究原子在空间结合成分子的规律。由于物质的性质本质上是由物质的内部结构所决定的,深入了解物质的内部结构,可以理解化学变化的内因,而且可以预见在适当的外因作用下,物质的结构将发生什么样的变化。

显然上述这些问题的研究和解决具有重要的意义,它是实现新的工艺过程和改进旧的工艺过程的定量基础。物理化学的研究成果,对现代基本化学工业(如接触法制备硫酸、氨的合成和氧化)和其他许多重要化学工业的完整生产过程的建立,起了重要的作用。在基本有机合成工业、石油化学工业、化学纤维工业、合成橡胶以及其他国民经济部门(如冶金工业、建筑材料工业,以及农业和制药工业等)中,物理化学研究的重要性已日趋显著。那种认为“物理化学是理论脱离实际,在工厂中无用处”的奇谈怪论,即使不能说是无知的话,起码也是一种“近视”的观点。