

普通高等教育“十一五”规划教材

应用物理化学

YINGYONG WULI HUAXUE

刘志明 吴也平 金丽梅 编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”规划教材

应用物理化学

刘志明 吴也平 金丽梅 编



化学工业出版社

·北京·

本书根据非化学专业“物理化学”课程学时少、需求内容有所侧重等特点,在既保留较完整的经典物理化学教材框架的前提下,将具有重要应用价值的实用技术(科学技术发展的新成果)与物理化学理论相结合,编写了本书。本书绪论之外共分十五章,包括:热力学、相平衡、化学平衡、化学反应动力学、表面现象、表面活性与表面活性剂、电解质溶液、电极与电池、应用电化学基础、高分子溶液、溶胶、凝胶、乳状液、泡沫、分散体系流变性。

本书适合作为食品科学、材料科学、制药工程、生命科学、环境工程、纺织等非化学专业本、专科的物理化学课程教材,也适合作为化学专业本、专科学习物理化学的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

应用物理化学/刘志明,吴也平,金丽梅编. —北京:
化学工业出版社, 2009.7
普通高等教育“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-05380-0

I. 应… II. ①刘…②吴…③金… III. 物理化学-
高等学校-教材 IV. 064

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第063568号

责任编辑:赵玉清

文字编辑:陈雨

责任校对:凌亚男

装帧设计:周遥

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)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张23 $\frac{3}{4}$ 字数619千字 2009年8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: 39.00 元

版权所有 违者必究

前 言

物理化学是许多学科及专业的基础课，在大学课程中“物理化学”历来备受重视。物理化学的逻辑性、系统性、理论性和实践性均很强，内容十分丰富，几乎包罗万象。物理化学犹如一座巨大的宝山，不同的人带着不同的目的，来撷取宝物，但谁都不可能将其整体搬走并用尽，只能各取所需。就大学教材而言，不同专业的物理化学要有所侧重，突出专业特色，不宜千篇一律，更不能将物理化学视为一成不变的僵化科学。随着科学技术的飞速发展，各行各业不断地给物理化学注入新的内涵与活力，同时物理化学教材也应该不断推陈出新，与时俱进。本书编者在多年的物理化学教学实践中，深深地体会到教材的针对性与实用性对于调动学生学习积极性和提升学习效果的重要意义，而目前各类非化学专业的物理化学教材多为化学专业物理化学教材的压缩或节选，密切联系实际、具有系统性和一定深度与广度并通俗易懂的适合普通高校非化学专业的物理化学教材十分缺乏。这为高等教育工作者提出了新的课题，需要业界人士不断探索。

本书编者根据非化学专业“物理化学”课程学时少、需求内容有所侧重等特点，在既保留较完整的经典物理化学教材框架的前提下，将具有重要应用价值的实用技术（科学技术发展的新成果）与物理化学理论相结合，编写了这部《应用物理化学》教材。本书绪论之外，分十五章，由黑龙江八一农垦大学、齐齐哈尔大学和河南科技大学等校合编。参加本书编写的有：黑龙江八一农垦大学于开源老师（第一章热力学的一~六节，第七章的三、四节）、金丽梅老师（第三章化学平衡和第四章化学动力学）、孙清瑞老师（第五章表面现象）、唐福军老师（第七章电解质溶液的一、二节）、安红波老师（第十一章溶胶）和刘志明老师（绪论、第六章表面活性与表面活性剂、第九章应用电化学基础、第十二章凝胶、第十三章乳状液、第十四章泡沫和第十五章分散体系流变性）；河南科技大学李国芝老师（第二章相平衡、第十二章凝胶中第八节）、刘红宇老师（第一章七~九节，第八章电极与电池）；齐齐哈尔大学吴也平老师（第十章高分子溶液）。刘志明老师编写了详细的编写提纲，对各章进行了审阅、修改并统稿，吴也平、金丽梅两位老师对全书进行了详细校阅与修正，最后由刘志明老师定稿。书中大部分图由孙清瑞、金丽梅两位老师绘制。

物理化学公式较多，为突出重点，节省篇幅，只要求非化学专业学生理解、记住并会灵活运用重要公式即可，未要求掌握，且书中也省略了绝大多数的公式推导过程。本书在各章前列出了学习要求；根据理解与训练需要，适当选编了例题、思考题和习题，并使其力求做到结合教材内容又新颖实用，注重启发学生思考和锻炼解决问题能力。

与《应用物理化学》教材配套的有《应用物理化学实验》教材及教学课件，课件可在化学工业出版社教学资源网 www.educip.com.cn 下载。因篇幅及配套性原因，本书相关附录内容编在《应用物理化学实验》一书中。这套教材适合作为食品科学、材料科学、制药工程、生命科学、环境工程、纺织等非化学专业本、专科的物理化学课程教材，也适合作为化学专业本、专科学习物理化学的参考书。

由于本书编者水平所限，加之时间仓促，书中编写的不当或疏漏之处，恳请使用本书的师生及业界同仁多提宝贵意见，欢迎来自各方的批评意见。

编者

2009年5月于大庆

目 录

绪论	1	思考题	25
第一章 热力学	3	习题	26
第一节 基本概念	3	第二章 相平衡	28
一、体系与环境	3	第一节 相律及其应用	28
二、体系的变化过程与途径	4	一、相体系	28
三、状态与状态函数	4	二、相律及其应用	29
四、热力学温度	5	第二节 单组分体系的相平衡	31
五、理想气体常数	5	第三节 二组分理想液态混合物的气-液 平衡相图	33
六、反应进度	5	一、二组分体系的相律及二组分体系 相图的分类	33
七、热	5	二、理想液态混合物的概念与特征	33
八、功	6	三、蒸气压-组成图	34
九、热力学能及其变量	6	四、温度-组成图	34
十、焓及其变量	6	五、杠杆规则	35
十一、热容及其变量	7	六、精馏	35
第二节 热力学第一定律	7	第四节 二组分非理想液态混合物的气-液 平衡相图	36
一、能量守恒定律	7	第五节 完全不互溶双液系的气-液平衡 与水蒸气蒸馏	38
二、热力学第一定律	7	第六节 部分互溶双液系液-液平衡相图	39
三、功与过程	7	第七节 简单低共熔体系液-固平衡相图	40
四、热与过程	8	第八节 生成化合物的二组分体系液-固 平衡相图	43
第三节 理想气体与实际气体	9	第九节 有固溶体的二组分体系液-固 平衡相图	45
一、Joule 实验	9	一、固相完全互溶体系	45
二、理想气体热力学	9	二、固相部分互溶体系	46
第四节 反应热	10	第十节 分配定律与萃取技术	48
一、等温过程反应热	10	一、分配定律	48
二、反应热与温度的关系	12	二、萃取技术及其应用	48
三、反应热的应用	12	第十一节 多相体系平衡与相变	52
第五节 热力学第二定律	13	一、多相体系平衡的一般条件	52
一、概述	13	二、相转变	53
二、Carnot 循环与 Carnot 定理	13	第十二节 相分离技术及其应用	55
三、热力学第二定律	15	一、相分离的概念	55
四、熵变的计算	16	二、常用相分离技术及其应用	55
第六节 Gibbs 自由能	18	思考题	58
一、Gibbs 自由能概述	18	习题	58
二、Gibbs 自由能变的求算	19	第三章 化学平衡	61
第七节 偏摩尔量	20	第一节 化学反应方向的限度与平衡条件	61
一、偏摩尔量的概述	20	第二节 化学反应等温式与平衡常数	62
二、偏摩尔体积及其应用	20		
第八节 化学势	21		
一、概述	21		
二、化学势判据	22		
三、各种体系的化学势	22		
第九节 稀溶液依数性及其应用	23		

一、单相反应体系的化学反应等温式与平衡常数 (equilibrium constants) ...	62	第五节 多孔性固体的吸附及其物性测定	110
二、多相反应体系的化学反应等温式与平衡常数	64	第六节 粉体的表面现象	112
第三节 影响化学反应平衡的因素	65	一、粉体尺寸与粒径分布及其测定	112
第四节 平衡常数的测算与平衡转化率的计算	67	二、粉体粒子群的黏聚	115
一、平衡常数的测定	67	第七节 单分子膜及其应用	115
二、平衡常数的求算	68	一、单分子膜的组成与结构	115
三、平衡转化率的计算	69	二、单分子膜的性质	116
四、反应物最适宜比例的确定	70	三、单分子膜的聚集状态	116
思考题	70	四、单分子膜的应用	117
习题	71	五、单分子混合不溶膜	118
第四章 化学反应动力学	73	六、生物膜	118
第一节 化学反应速率及其表达	73	七、LB膜与仿生膜及其应用	119
一、化学反应速率	73	思考题	120
二、化学反应的速率方程	74	习题	120
三、反应分子数与反应级数	75	第六章 表面活性与表面活性剂	123
四、化学反应速率常数	75	第一节 表面(界面)张力	123
第二节 具有简单级数的反应	75	一、表面(界面)张力	123
一、零级反应	76	二、表面(界面)张力的影响因素	124
二、一级反应	76	三、液体表面(界面)张力的测定	125
三、二级反应	77	第二节 表面活性剂的分类	129
四、准级反应	78	一、按组成与结构分类	129
第三节 反应级数的测定	79	二、按用途分类	130
第四节 几种典型的复杂反应	81	三、生物表面活性剂	130
第五节 化学反应速率的影响因素	84	四、绿色与温和表面活性剂	131
一、温度对反应速率的影响	84	第三节 表面活性剂的分子结构、性质及用途	132
二、活化能	85	一、表面活性剂分子的基本结构	132
第六节 催化反应	87	二、表面活性剂结构与性能的关系	132
一、催化剂的催化特征	87	三、各类表面活性剂的性质	134
二、均相催化反应体系	88	第四节 表面活性剂的吸附结构	135
三、酶催化反应	90	一、表面活性剂的表面吸附	135
思考题	93	二、吸附层结构	136
习题	93	三、影响表面吸附的因素	137
第五章 表面现象	95	四、表面吸附的功能	137
第一节 表面及表面特性	95	第五节 表面活性剂溶液的通性	138
第二节 弯液面的表面现象	96	一、物理性质的浓度拐点	138
一、弯液面下的附加压力	96	二、Krafft点与浊点	138
二、弯液面上的蒸气压	98	三、胶束及胶束浓度	139
第三节 润湿作用及其应用	99	第六节 HLB值及其测算与应用	142
第四节 固体表面的吸附	101	一、HLB值概述	142
一、概述	101	二、HLB值的估算	143
二、固-气吸附	102	三、HLB值的测定	144
三、固-液吸附	105	四、乳化剂亲油亲水平衡值的其他表示法	146
四、常用吸附剂	109	五、温度对HLB值的影响	147

第七节 表面活性剂的作用	147	二、求算氧化还原反应平衡常数	199
一、增溶作用	147	三、求算电解质溶液的离子平均活度系数和标准电势	200
二、润湿与渗透作用	147	四、求算溶液 pH 值	201
三、分散和絮凝作用	148	五、电位滴定	202
四、起泡和消泡作用	149	六、电位传感器测定氧浓度	203
五、去污作用	150	七、测定化合物	203
六、在机械法磨制微粉方面的应用	150	八、求算离子迁移数	203
思考题	150	九、求算热力学函数	204
第七章 电解质溶液	152	第三节 金属的电化学保护措施	206
第一节 基本概念	152	一、金属的表面电化学钝化	206
一、离子导体	152	二、电化学缓蚀剂	207
二、Faraday 定律	153	三、阴极保护	208
三、离子的电迁移	154	四、阳极保护	209
第二节 电解质溶液的电导	155	五、电镀层	210
第三节 电解质溶液的活度与活度系数	157	六、电化学修饰防腐膜	210
第四节 强电解质溶液理论	159	七、化学转化膜	211
思考题	161	第四节 常用电化学技术	211
习题	162	一、电镀	211
第八章 电极与电池	164	二、有机化合物的电极处理	212
第一节 电化学体系	164	三、电解技术及其应用	212
第二节 电极简介	166	四、电泳技术的应用	213
第三节 可逆电极与可逆电池	172	五、电渗技术的应用	215
第四节 标准电极与参比电极	173	第五节 电化学分析及其应用	216
一、标准电极	173	一、极谱分析(伏安法)	216
二、参比电极	174	二、溶出伏安法及其应用	217
第五节 电极电势与电池电动势	176	三、库仑分析及其应用	218
一、Nernst 方程	176	四、电化学传感器与生物传感器及其应用	219
二、电极电势及其表征	176	五、离子选择电极及其应用	221
三、电池电动势及其测定	177	思考题	222
第六节 界面电势与浓差电池	179	习题	223
一、界面电势	179	第十章 高分子溶液	225
二、浓差电池	180	第一节 概述	225
第七节 分解电压与极化作用	180	一、高分子化合物的界定	225
一、分解电压	180	二、高分子化合物的结构特点	225
二、极化作用	182	三、高分子化合物的特性	226
第八节 电解池中电极的竞争反应	185	四、高分子的单体和聚合度	226
第九节 金属的电化学腐蚀	188	五、高分子化合物的分类	226
一、概述	188	六、高分子溶液的热力学稳定性	226
二、金属腐蚀的分类及其腐蚀形态	189	七、高分子化合物在溶液中的形态	227
三、电化学腐蚀的电极过程	190	八、高分子溶液的成膜性及其应用	228
思考题	191	第二节 高分子化合物的摩尔质量及其分布	228
习题	192	一、高分子化合物的摩尔质量	228
第九章 应用电化学基础	194	二、高分子化合物摩尔质量的测定	229
第一节 电导率测定的应用	194		
第二节 电池电动势测定的应用	198		
一、判断氧化还原反应趋势	198		

三、高分子化合物的摩尔质量分布	231	一、溶胶体系的稳定性分析	268
第三节 高分子化合物的溶解特性	233	二、影响溶胶稳定性的因素	268
一、高分子化合物的溶解过程	233	三、DLVO 理论	269
二、溶剂的选择依据	233	四、电解质对溶胶的聚沉作用	270
三、混合溶剂的原则	235	五、溶胶聚沉类型	272
四、高分子溶液的黏度及其影响因素	235	六、高分子化合物对溶胶稳定性 的影响	272
第四节 高分子溶液的热力学性质	237	第九节 气溶胶	276
一、高分子溶液与理想液态混合物 的差异	237	一、气溶胶概述	276
二、高分子溶液的渗透压	237	二、气溶胶中分散相的相互作用	276
三、高分子溶液的渗透压测定	237	三、雾与雾化	277
四、聚电解质溶液与 Donnan 平衡	239	四、气溶胶的应用	278
第五节 高分子溶液对溶胶稳定性 的影响	240	五、气溶胶的破坏	278
一、絮凝作用	240	思考题	278
二、稳定作用	242	习题	279
第六节 高分子溶液的动力学性质	245	第十二章 凝胶	280
一、扩散运动	245	第一节 概述	280
二、超离心力场下的沉降	246	一、凝胶的概念	280
第七节 聚电解质及其应用	247	二、凝胶的结构与特征	280
一、聚电解质的分类	247	三、凝胶的类型	283
二、聚电解质在水中的溶解度	247	四、食品凝胶	285
三、聚电解质在溶液中的分子形态	248	五、研究凝胶的意义	285
四、聚电解质在溶液中的解离平衡	248	第二节 凝胶的触变性能及其应用	286
五、聚电解质溶液的黏度	248	一、凝胶触变性的概述	286
六、聚电解质溶液的渗透压	249	二、凝胶触变性的应用	287
七、聚电解质溶液的电泳现象	249	第三节 凝胶的膨胀性能及其应用	287
八、聚电解质絮凝剂	249	一、凝胶膨胀性的概念	287
思考题	251	二、凝胶膨胀机理	287
习题	251	三、有限膨胀与无限膨胀	288
第十一章 溶胶	253	四、膨胀热与膨胀压	289
第一节 分散体系	253	五、影响凝胶膨胀的因素	289
第二节 溶胶的制备与纯化	254	六、凝胶膨胀性的应用	290
一、溶胶的制备方法	254	第四节 凝胶的吸附性能及其应用	290
二、溶胶的纯化方法	255	第五节 凝胶的离浆性能及其应用	292
第三节 溶胶的动力学性质	256	一、离浆的概念与特点	292
一、Brownian 运动	256	二、凝胶离浆的机理	293
二、超显微镜	257	三、离浆过程热力学	293
三、涨落现象	257	四、离浆过程动力学	294
四、扩散现象	258	五、影响离浆量与离浆速率的因素	294
五、沉降现象与沉降平衡	259	六、离浆作用及其应用的相关问题	294
第四节 溶胶的光学性质	261	第六节 凝胶的制备及胶溶作用	295
第五节 溶胶的电动现象	262	一、凝胶的制备机理	295
第六节 溶胶分散体系的双电层理论	264	二、凝胶的制备方法	295
第七节 溶胶的胶团结构	267	三、胶溶作用及其应用	297
第八节 溶胶的稳定性	268	第七节 凝胶的黏弹性	297
		一、凝胶黏弹性的概念	297

二、凝胶黏弹性的表征	298	思考题	326
三、凝胶黏弹性的测定	299	习题	327
四、凝胶黏弹性的实例	300	第十四章 泡沫	328
第八节 常见凝胶	300	第一节 概述	328
思考题	302	一、泡沫体系概要	328
习题	303	二、泡沫体系的形成与表述	328
第十三章 乳状液	304	三、气-固泡沫	330
第一节 概述	304	四、泡沫的应用	331
一、乳状液的概述	304	第二节 泡沫稳定性及其影响因素	332
二、乳状液的形成条件	305	一、气-液泡沫体系的稳定性	332
三、乳化剂	305	二、气-液泡沫稳定性的影响因素	333
第二节 乳化剂的选择方法	307	三、Marangoni 效应	335
一、乳化剂选择依据	307	四、外部因素	336
二、乳化剂的选择方法	307	第三节 常用起泡剂与稳泡剂	336
第三节 乳化技术与乳状液的制备	309	一、常用起泡剂	336
一、乳化作用	309	二、常用泡沫稳定剂	337
二、乳化设备	309	第四节 抑泡与消泡	338
三、乳化方法	310	思考题	340
四、影响乳状液分散度的因素	312	第十五章 分散体系流变性	341
五、乳状液的物理性质	312	第一节 流体的流变性与黏弹性	341
六、乳化剂乳化能力的表征	313	一、流变性	341
七、应用	313	二、力学模型	344
第四节 乳状液类型的鉴别及其决定		三、黏弹性流体的两个特征	346
因素	314	第二节 流体的黏度	347
第五节 乳状液的稳定性	316	一、黏度概念	347
一、乳状液稳定的概念与原因	316	二、黏度的表达式	347
二、乳状液不稳定机理	316	三、流体黏度的影响因素	347
三、乳状液稳定性的常见评价指标	317	第三节 流体的基础流变学	355
四、乳状液稳定性的评价方法	318	一、概念	355
五、影响乳状液稳定性的因素	319	二、Newton 流体	356
第六节 乳状液的破坏	321	三、非 Newton 流体	357
第七节 微乳状液及其应用	323	四、震凝流体	365
一、微乳状液概述	323	五、胶变流体	365
二、微乳液结构	323	思考题	365
三、影响微乳液形成及其类型的因素	325	参考文献	366
四、微乳液与乳状液比较	325		
五、微乳液的应用	326		

绪 论

1. 物理化学的概念与特点

物理化学就是从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手，找出化学变化过程中普遍的基本规律的一门学科。也就是用物理的方法研究化学反应的能量关系、方向、限度、速率和机理问题，用物理手段表征化学反应体系的状态、性质和变化及物质的性质与其结构之间的关系问题。为合成新的化合物和材料，开发新的能源和发明灵巧而节约能量的机器提供科学基础。

物理化学具有四个显著特点：①基础性，它是许多学科或专业的基础；②理论性，它有着严谨的科学性和鲜明的逻辑性；③先导性，它能断定一些过程或发明创造能否实现或在什么条件下能够实现，如它用热力学理论证明永动机不可能诞生，用热力学与相平衡理论证明完全互溶的多组液相体系不能自动分离成组成它的各组分及在什么条件下用什么方法可以实施分离；④综合性，物理化学集成了热力学、动力学、电化学等多领域的理论研究成果和应用技术成果。

2. 学习物理化学的目的

学习物理化学可以达到三个重要目的：①丰富基础知识，为学习专业课程奠定基础；②掌握分析问题的逻辑思维方式和解决问题的灵活思路；③掌握基础实验方法和基本实验技能，培养从事生产和科学研究的能力。因此，开设物理化学课程对于理工科院校是非常重要的。

3. 物理化学的应用领域

物理化学在土壤化学、生物化学、食品化学、环境工程、农药学、生命科学等许多领域中起着重要的作用。

土壤改良（增加透水性、透气性）及河流三角洲的形成均属胶体化学研究范畴；保水剂的保水机理属凝胶化学范畴；通过电阻分布测定提供田间管理依据，食品、药品有益成分分析和环境有害物分析等均属于电化学范畴。

在生物化学方面，生命体内的酶催化反应过程属化学反应动力学问题；生命体能量转换过程（脂肪转化为热能遵循能量守恒定律）属化学反应热力学问题；生命衰老现象中有自由基产生、消除及其链式反应。

在食品化学方面，食品添加剂、植物食品及药膳有益成分（多不饱和脂肪酸、多酚、原花色素、类黄酮、辛辣素等）的提取、分离、纯化涉及相转移、吸附、脱附等技术；食品和果蔬保鲜技术（膜技术、控制湿度）涉及相平衡理论；食醋与啤酒的陈化除杂和澄清涉及表面现象与胶体化学技术；奶酪、巧克力、冰淇淋的生产涉及乳化理论与乳化技术；馒头、面包的加工涉及生物-物理化学过程。

在环境化学方面，污染物在环境中的富集和消除涉及吸附过程；用甲壳素处理电解废水的絮凝过程；水的自净涉及沉降或聚沉过程。

在农药学方面，乳化农药涉及润湿过程和乳化剂-乳化技术。

在生命科学方面，生物膜电势属电化学范畴；生物膜的性质和结构属表面现象；利用表面压确定蛋白质膜属单分子膜技术。

在其他方面，如航天器的绝缘性设计涉及热力学过程；使化学反应在非苛刻条件下进行

并获得高产率的目的产物涉及催化动力学和化学平衡；炊具和餐具的油污与清洁属吸附与脱附作用等。

4. 物理化学研究的方法

物理化学是数学、物理学与化学相交叉所产生的学科。物理化学主要应用的研究方法有：①热力学方法；②电学方法；③光学方法；④原子物理学方法；⑤化学分析与仪器分析方法。通过这些手段，建立起来物理化学完整的知识框架，构建了物理化学的科学大厦。

5. 如何学好物理化学

物理化学往往被认为是一门比较难于掌握和理解的学科，但只要抓住要领还是可以学好它的。现推荐几种较为实用的学习方法，以便达到预期的学习目的：

① 做好预习。认真预习可以在课前了解课程内容及重点、关键点和难点之所在，以便在课堂集中注意力听讲，如此有助于提高学习效果和养成良好的自学习惯。

② 抓住重点和关键点。掌握提纲，以点带面。只要将重点、难点和关键点都弄懂，其余问题往往会迎刃而解。

③ 记牢、活用公式。熟悉公式的假设和应用条件；重要公式要牢记并能灵活运用。

④ 采用适当的记忆方法——比较记忆、联系记忆和倒置记忆。如 $\ln(k_2/k_1) = E_a[(1/T_1) - (1/T_2)]/R$ 、 $\ln(K_2/K_1) = \Delta_r H_m [(1/T_1) - (1/T_2)]/R$ 和 $\ln(p_2/p_1) = \Delta H_m [(1/T_1) - (1/T_2)]/R$ 三个公式分别称为克-克方程、范德霍夫方程和阿伦尼乌斯方程，可采用比较记忆法记忆它们；拉乌尔定律、亨利定律宜采用联系记忆法，因为它们分别是描述稀溶液或理想溶液体系中蒸气压与溶剂和溶质关系的两个方程；电泳-电渗、沉降电位-流动电位宜用倒置记忆法，它们是溶胶体系的四种电动现象，两组都是前者分散相运动，后者分散介质运动，运动对象恰好相反。不同的是第一组是电而生动的电动现象，第二组是动而生电的电动现象，运动现象恰好相反。

⑤ 及时、反复地复习。只有“学而时习之”，才能“熟能生巧”、“循序渐进”。

⑥ 理论联系实际——重视做题与实验。每章中的例题要揣摩透，能够举一反三、触类旁通；本书课后思考题紧扣章节内容，要认真思索，有助于所学知识的融会贯通；而习题是锻炼分析和解决问题能力的最好方式，若每章后面的习题都能独立解出，这方面的能力会有很大提高，知识也就学得扎实而灵活了。实验是锻炼动手能力，将思路变为现实的最好训练方式，能验证理论知识并促进对其的理解，它与习题异曲同工，相得益彰。

第一章 热 力 学

学习目的和要求

1. 理解热力学的一些基本概念和热力学第一定律。
2. 掌握热力学状态函数的定义及特性，理解热力学能变与定容热，焓变与定压热之间的关系。
3. 能熟练地计算体系 p 、 V 、 T 状态，化学反应与相变过程的功、热，热力学能变、焓变。
4. 掌握标准摩尔反应焓、标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓等概念及相关应用；熟练掌握燃烧焓变的测定技术。
5. 能熟练地应用标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓求标准摩尔反应焓，能用基尔霍夫公式计算不同温度下化学反应的焓变。
6. 深刻理解可逆过程与不可逆过程的含义，体积功和非体积功的含义。
7. 了解自发过程的特点，明确热力学第二定律的含义。
8. 掌握 Carnot 循环的构成、各步骤的定量关系及 Carnot 热机效率和 Carnot 定理。理解 Carnot 循环的意义。
9. 掌握熵和 Gibbs 自由能的概念及熵增加原理与 Gibbs 自由能降低原理；能够运用它们来判别过程的方向和限度。能熟练地计算体系状态变化、相变和化学反应过程的 ΔS 、 ΔG 。
10. 理解偏摩尔量和化学势的意义，了解它们之间的区别。熟练掌握偏摩尔量集合公式及其应用。
11. 能够运用化学势判据判断相变化与化学变化的方向。能够表达和理解各种体系化学势公式。
12. 深刻理解稀溶液依数性的含义，熟练掌握稀溶液依数性在测算纯物质摩尔质量方面的应用。

热力学 (thermodynamics) 是一门基础学科，是人们在生产实践中总结出来又因生产的需要而发展起来的。在热力学发展的初期，作为物理学中热学的一部分，其内容仅仅是研究热和机械功的相互转化，现代热力学的研究范围已大大扩展，它是研究各种形式的能量相互转化规律的科学。热力学的理论基础主要是热力学第一、第二和第三定律。这些基本定律在物理、化学、工程和生物等方面发挥着极为重要的作用。

第一节 基本概念

一、体系与环境

(1) 体系与环境的概念 用热力学方法研究客观存在，对研究的对象要先确定其范围和界限，把作为研究对象的部分，人为地与其余部分分开，作为关注的重点。被划分出来的作为我们研究对象的这一部分，就称为体系 (system)。体系之外且与体系直接接触的部分称为环境 (surrounding)。通常环境是指与体系有相互影响的有限部分的物质。

(2) 体系与环境的界面 体系与环境之间可以有清晰的界面，也可以有模糊的界面；其界面可以是真实存在的物质界面，也可以是虚拟界面；体系与环境之间的物质、能量交换可多可少、可有可无，交换形式不定。

(3) 体系的分类 体系与环境之间的联系包括两者之间的物质交换和能量（热和功）交换。根据两者之间联系情况的不同，可把体系分成三种。①封闭体系（closed system）。体系与环境间无物质交换，但可以有能量交换的体系称为封闭体系。封闭体系是最常遇到的体系，因而是研究的重点。除非特别说明，不然所讨论的体系均为封闭体系。②敞开体系（open system）。体系与环境间既有能量交换又有物质交换的体系称为敞开体系。敞开体系又称为开放体系。③孤立（或隔离）体系（isolated system）。体系与环境既无物质交换，又无能量交换的体系称为孤立体系（或隔离体系）。环境对隔离体系中发生的一切变化不会有任何影响。实际上真正的孤立体系是不存在的，因为并没有绝对不传热的保温材料，更不可能完全消除外力场对体系的影响。但只要这些影响小到可忽略不计的程度，仍然可近似地认为是孤立体系。在物理化学中有时为了研究问题的方便，常把环境与原体系组合成一个新体系，此时也就符合孤立体系的条件了。所以，孤立体系往往是为了研究的需要人为假设的。

二、体系的变化过程与途径

(1) 过程与途径 在一定环境条件下，体系发生了从始态到终态的变化，称之为体系发生了一个热力学过程，简称为过程（process）。过程前的状态称为始态，过程后的状态称为终态。从始态到终态可以由不同的方式来完成，这些具体的步骤则称为途径（path）。例如，体系在等温条件下，由 p_1 、 V_1 膨胀到 p_2 、 V_2 ，进行了一个等温膨胀过程。但这个过程可以用一步完成，也可以用几步完成，这些具体步骤就是变化所经历的途径。常见的热力学过程有：①等温过程（isothermal process），体系由始态变到终态，保持温度不变，且与环境温度相同；②等压过程（isobaric process），体系的始态压力等于终态压力，且与环境压力相同；③等容过程（isochoric process），体系的始态与终态的体积相同，在刚性容器中发生的变化，一般是等容过程；④绝热过程（adiabatic process），体系在变化过程中，与环境没有热的交换，或者是有绝热壁的存在，或者是变化太快，与环境来不及发生热交换，或是热交换量太少而近似看作绝热过程；⑤循环过程（cyclic process），体系从始态出发，经过一系列变化，最后又回到了原来的状态，在这个过程中，所有状态函数的变量都等于零。

(2) 可逆过程与不可逆过程 一个体系经过某一过程，由状态“1”变到状态“2”之后，若能使体系和环境都完全复原，则这样的过程称为可逆过程（reversible process）。可逆过程有以下几个特点：①可逆过程是以无限小的变化进行的，整个过程是由一连串非常接近于平衡的状态所构成的；②在反向过程中，循着原来过程的逆过程，可以使体系和环境都完全恢复到原来的状态；③在定温可逆膨胀过程中体系对环境做最大功，在定温可逆压缩过程中环境对体系做最小功。可逆过程是一种理想的过程，是一种科学的抽象，客观世界并不存在可逆过程，实际过程只能无限趋近于它。若用任何方法都不能使体系和环境完全复原，则称为不可逆过程（irreversible process）。不要把不可逆过程理解为根本不能反向进行的过程，只是当体系经不可逆过程回到原来的状态后，环境发生了某些变化。

三、状态与状态函数

(1) 状态 体系物理和化学性质的总和称为状态（state）。热力学中研究的状态为平衡态，即在环境影响因素不变的条件下，体系的各种性质不随时间改变。也就是说，在宏观体

系内部虽允许存在某些微观的不均匀性，但不能出现粒子流和热流等。

(2) 状态函数 描述体系状态的宏观性质，称为状态函数 (state function)。状态函数具有三个特性。①单值性。状态一定，状态函数就一定 (异途同归，值变相等)；状态函数的变量，仅取决于状态变化的始末态，与变化所经的路径无关 (循环过程，值变为零)。②关联性。状态函数之间相互关联，一个状态函数变化会引起其他状态函数的变化。描述一个热力学状态同时需要多个状态函数。③微积分性。状态函数的微小变量可用全微分表示，在变化区间可对其变量进行积分。

凡与体系中物质的数量无关的性质称为强度性质 (intensive properties)。因此，体系整体和其中某一部分的强度性质应是一致的，如温度 T 、压力 p 等。强度性质不具有加和性，具有等值性；凡与体系中物质的数量有关的性质称为广度性质 (extensive properties) (容量性质)。因此，体系整体的广度性质等于体系中各部分该性质之和，即广度性质具有加和性，如体系的体积 V 与物质的量 n 。任何两个广度量相除得一强度量 ($n/V=c$)，或广度量乘以强度量仍为广度量 ($nV_m=V$)。

四、热力学温度

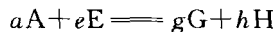
1848年，Kelvin根据Carnot定理引入了一种不依赖于测温物质特性的温标，称为热力学温标，又称热力学温度 (thermodynamic temperature)，符号 T ，单位 K。热力学规定水的三相点的温度为 273.16K。1K定义为水的三相点热力学温度的 $1/273.16$ 。而水的冰点温度为 273.15K。在表示温度差和温度间隔时，用 K 和用 $^{\circ}\text{C}$ 的数值相同。因此热力学温度 T 与人们惯用的摄氏温度 t 的关系是 $T=t+273.15$ 。

五、理想气体常数

理想气体常数 (the ideal gas constant) 又称气体常数，通常用符号 R 表示，是一个在状态方程式中联系各个热力学函数的物理常数。理想气体状态方程式 $pV=nRT$ 中的 R 是气体常数，它的数值大小与 p 和 V 的单位有关，而与 p 和 V 的大小以及气体的种类无关。其值为： $R=8.314472\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

六、反应进度

通常可将任一化学反应写成：



式中， a 、 e 、 g 、 h 是化学反应式中各物质的计量系数，是无量纲量。若用 ν_B 表示反应体系中任一物质 B 的计量系数，则将反应进度 (extent of reaction) 定义为：

$$d\xi = dn_B / \nu_B \quad (1-1)$$

式(1-1)中，下标 B 代表任一组分； n_B 为反应方程式中任一物质 B 的物质的量；反应物的 ν_B 取负值，生成物的 ν_B 取正值；反应进度 ξ 的量纲为 mol。

反应进度表示的是反应进行的程度，既可以反映出反应物随时间消耗的程度，也能反映出产物随时间增加的程度，是一个反应体系动态程度的体现，对体系中任一组分都适用，无论用哪个组分来表征，数值都是一样的。任何数值的 ξ 均有其明确的物理意义，但意义最简单的是 $\xi=1$ 时的情况，它表明：①反应严格按化学反应计量式比例关系进行；②反应物与产物都是各自的纯物质；③反应能够进行到底；④未考虑中间态产物和不明副产物。

七、热

由于体系与环境之间温度差的存在，导致两者之间交换的能量称为热 (heat)，热的符号为 Q ，单位为 J。热的计量也以体系为基准，当体系温度低于环境温度时，体系从环境吸

热, $Q > 0$; 当体系温度高于环境温度时, 体系向环境放热, $Q < 0$ 。热也不是状态函数, 不具有全微分性质。一定量的热记作 Q , 微小热变量记作 δQ , 而不能记作 dQ 或 ΔQ 。热分为显热、潜热和化学反应热三类。显热是物质不发生相变(固、液、气转变)吸收或放出的热量; 潜热是物质发生相变时所吸收或放出的热量; 化学反应热指体系发生化学变化时, 吸收或放出的热量, 它又分为定压反应热和定容反应热。定容热是体系在定容($dV=0$)且 $W'=0$ 的化学反应过程中与环境交换的热, 其符号为 Q_V , 下标“V”表示定容状态; 定压热是体系在定压($dp=0$)且 $W'=0$ 的化学反应过程中与环境交换的热, 其符号为 Q_p , 下标“p”表示定压状态。

八、功

除热以外, 体系与环境之间传递的其他各种能量都称为功(work)。在物理化学中, 功分为体积功 W 和非体积功 W' 。在一定的环境压力下, 体系的体积发生变化而与环境交换的能量称为体积功。除了体积功以外的一切其他形式的功, 统称为非体积功(如电功、表面功、润湿功、黏附功、吸附功等)。热力学研究的功都是体积功。功的单位为 J。体系做功的结果是状态发生了改变, 使功具有方向性。功的方向是以体系为基准的, 规定体系得到环境所做的功时, $W > 0$, 体系以功的形式得到能量; 体系向环境做功时, $W < 0$, 体系以功的形式失去能量。功是与过程有关的量, 它不是状态函数。微小过程的功以“ δW ”表示。

九、热力学能及其变量

焦耳(Joule J. P.)1840年~1848年做了各种实验, 证明了使含一定量的物质的体系从同样始态升高同样的温度达到相同的终态, 在绝热情况下所做的各种形式的功(如机械功、电功等), 无论一步还是分成几步进行该过程, 在数量上是完全相同的。实验表明, 体系具有一个反映其内部能量的函数, 这一函数值只取决于始、末状态, 故是一个状态函数。这个函数就是热力学能(thermodynamic energy), 也称为内能, 以符号 U 表示, 单位为 J。

热力学能是体系内部所有能量的总和, 但不包括体系整体的动能与势能。它具有广度性质。体系在某一状态的热力学能的绝对值不可测, 其相对值, 即热力学能变可测, 它有重要应用价值。

若始态时体系的热力学能值为 U_1 , 终态时热力学能值为 U_2 , 则该过程的热力学能变: $\Delta U = U_2 - U_1$ 。

体系的热力学能 U 是温度 T 和体积 V 的函数, 可写成 $U = f(T, V)$ 。根据多元函数的微分, U 的全微分可写为:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1-2)$$

理想气体的热力学能只是温度的函数, 即 $U = f(T)$ 。热力学能是广度量, 单位为 J。但摩尔热力学能 $U_m = U/n$, 为强度量, 单位为 $J \cdot mol^{-1}$ 。体系的热力学能在数值上等于定容过程热, 即 $\Delta U = Q_V$ 。

十、焓及其变量

体系的焓(enthalpy)等于体系的热力学能与体系的压力与体积乘积之和。体系的状态一定, 则体系的 U 、 p 、 V 均确定, 体系的 H 也就确定, 故焓 H 是状态函数, 其单位为 J。体系在某一状态的焓也不可测, 而发生某一过程的焓变 ΔH 是可测的, 且有重要应用价值。 ΔH 具有加和性, 是广度量, 但摩尔焓变 ΔH_m 是强度量。焓变的表达式为:

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV \quad \text{或} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (1-3)$$

体系的焓变在数值上等于定压过程热，即 $\Delta H = Q_p$ 。

十一、热容及其变量

在不发生化学变化和相变化及 $W' = 0$ 条件下，纯物质组成的体系升高（降低）单位热力学温度时所吸收（放出）的热，称为热容（heat capacity），以符号 C 表示，单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，即：

$$C(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q}{dT} \quad (1-4)$$

1 mol 物质的热容，称为摩尔热容，以符号 C_m 表示，单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。热容是广度量，与物质的数量有关。而摩尔热容是强度量。

热容又分为定容（摩尔）热容和定压（摩尔）热容，它们分别是定容和定压条件下的（摩尔）热容。可用 $C_V (C_{V,m})$ 和 $C_p (C_{p,m})$ 表示。根据它们与热力学函数（热力学能和焓）的关系，定容摩尔热容和定压摩尔热容分别表示为：

$$C_{V,m} = \left(\frac{dU_m}{dT} \right)_V \quad (1-5)$$

$$C_{p,m} = \left(\frac{dH_m}{dT} \right)_p \quad (1-6)$$

热容变量通常是指在发生一个过程前后体系热容的变化量。如对于一个化学反应，有 $\Delta_r C_p = \sum (\nu_B C_{B,p})_{\text{产物}} - \sum (\nu_B C_{B,p})_{\text{反应物}}$ （ B 表示反应体系中任一物质， ν_B 是其计量系数），或 $\Delta_r C_{p,m} = \sum (\nu_B C_{B,p,m})_{\text{产物}} - \sum (\nu_B C_{B,p,m})_{\text{反应物}}$ 。 $C_{V,m}$ 和 $C_{p,m}$ 都是温度的函数。一定温度下，一定物质的 $C_{V,m}$ 和 $C_{p,m}$ 有一定的关系。最简单的是理想气体， $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ 。但一般 $C_{V,m} - T$ 关系由 $C_{p,m} - T$ 关系求得。后者可表示为： $C_{p,m} = a + bT + cT^2$ （ a 、 b 、 c 是经验常数）。

第二节 热力学第一定律

一、能量守恒定律

1840 年左右，Joule 和 Mayer 通过大量的实验证明：能量可以从一个物体转移到另一个物体，也可以从一种形式转变为另一种形式，但在转变过程中能量的总值保持不变，这就是能量守恒定律。其应用范围极其广泛，自然界发生的一切能量变化现象均遵循该定律。

二、热力学第一定律

能量守恒定律在热力学体系的应用称为热力学第一定律（first law of thermodynamics）。封闭体系发生的过程，往往不是绝热的，体系与环境的能量交换（功与热的代数和）等于其热力学能的变量。因此，热力学第一定律的数学表达式为：

$$\Delta U = Q + W \quad (1-7)$$

例如，一个气体体系吸收环境的热量（ $Q > 0$ ）膨胀时，向环境做功（ $W < 0$ ）， $\Delta U = Q + W$ ，但 ΔU 不变。只是能量的形式或某种形式能量的数值发生变化，但体系和环境总能量不变。

热力学第一定律是人类长期实践的经验总结，无数事实证明了这个定律的正确性。也有人将热力学第一定律通俗地表述为“第一类永动机不可能实现”。第一类永动机是指其既不靠外界提供能量，又不减少本身的能量，却可以不断地对外做功的机械。

三、功与过程

1. 体积功

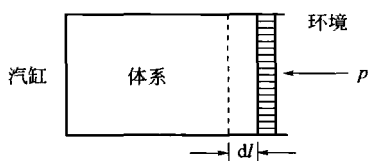


图 1-1 体积功示意图

若将含有一定量气体的封闭体系进行一个伴随体积发生的如图 1-1 所示变化的过程, 其始、终态压力与体积分别为 p_1 、 V_1 和 p_2 、 V_2 , 在考虑功的方向性时, 则体系对环境所做的体积功 W 可表示为: $W = -(p_2V_2 - p_1V_1)$ 。当过程为定压时, $W = -p(V_2 - V_1)$; 若体系反抗环境的恒外压 $p_{\text{外}}$, 则 $W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$ 。 W 的方向, 即其符号正、负取决于 V_2 与 V_1 的相对大小。由此可将体积功定义为:

$$|\delta W| = p dV \quad (1-8)$$

2. 各种过程的体积功

① 自由膨胀 体系向真空膨胀称为自由膨胀。此时, $p_{\text{外}} = 0$, 在膨胀过程中体系没有对环境做功, 故体积功 $W = 0$ 。

② 反抗恒外压一次膨胀 体系在反抗恒外压膨胀时, $p_{\text{外}} = \text{常数}$, 体系所做体积功为:

$$W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = - p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \quad (1-9)$$

③ 反抗恒外压多次膨胀 n 次膨胀 (n 次反抗恒外压膨胀至相同终态) 时:

$$W_n = - \int_{V_1}^{V_2} p_1 dV + \left(- \int_{V_2}^{V_3} p_2 dV \right) + \cdots + \left(- \int_{V_{n-1}}^{V_n} p_n dV \right) \quad (1-10)$$

④ 可逆膨胀 由式(1-9)和式(1-10)可知, $W_n > W_1$, 即进行始、终态一定的过程, 膨胀次数越多, 体系对环境所做的体积功越大。在始、终态相同的一定体系的一系列膨胀过程中, 可逆过程体系对环境所做的功 W_r 最大。

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (1-11)$$

⑤ 其他过程 相变若在定温恒外压下进行, 可视为可逆过程, 且 $p_{\text{体}} \approx p_{\text{外}}$, 设 $\Delta V \approx V_{\text{气}} = nRT/p_{\text{体}}$ 。故可逆相变过程体积功为:

$$W = - p_{\text{外}} V_{\text{气}} = - p_{\text{体}} \frac{nRT}{p_{\text{体}}} = - nRT \quad (1-12)$$

反应前后体系发生体积变化, 且有气体存在的化学反应的体积功为:

$$W_r = - p_{\text{外}} dV = - p(V_{\text{终态}} - V_{\text{始态}}) = - \sum \nu_B RT \quad (1-13)$$

式(1-13)中, ν_B 为化学反应方程式中气态物质的计量系数。

四、热与过程

1. 定容热与热力学能变

封闭体系, $W' = 0$ 时, 按定容热的定义, 有 $dV = 0$ 和 $W = 0$ 。根据热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$, 定容热为:

$$\delta Q_V = dU \quad (1-14)$$

此式表明, 定容过程的始、终态一定时, 热力学能变有定值, 该过程的定容热也有定值, 且在数值上等于热力学能变, 而与实现过程的具体途径无关。但这并不说明此时的热是状态函数, 它仍属于过程函数, 只是数值上与状态函数 ΔU 相等。

2. 定压热与焓变

定压、 $W' = 0$ 时, 定压热为:

$$\delta Q_p = dU + p dV = dU + d(pV) = d(U + pV) \quad (1-15)$$

由焓的定义式得:

$$\delta Q_p = dH \quad \text{或} \quad Q_p = \Delta H (\text{封闭体系 } dp = 0, \delta W' = 0) \quad (1-16)$$