

高等学校“十二五”规划教材

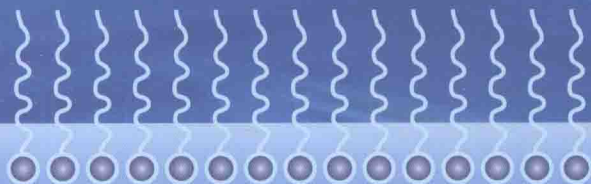


物理化学

PHYSICAL CHEMISTRY

第二版

张玉军 ● 主编 闫向阳 杨喜平 ● 副主编



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

物 理 化 学

PHYSICAL CHEMISTRY

第二版

张玉军 主编

闫向阳 杨喜平 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书全面而系统地介绍了物理化学的基本内容, 全书包括: 热力学第一定律及应用、热力学第二定律、多组分系统热力学与溶液、化学平衡、相平衡、电解质溶液理论、电池电动势与极化现象、基础化学反应动力学、复杂反应及特殊反应动力学、液体的表面现象、固体的表面现象、胶体分散系统、高分子溶液与凝胶共 13 章。本书叙述简明扼要, 概念清楚, 兼收讲授与自学的特点, 适用性强。

本书可作为高等院校应用化学、化工、轻工、粮油食品、生物、材料、环境、农学、石油和纺织等专业的教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学/张玉军主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2014. 1
高等学校“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-18944-8
I. ①物… II. ①张… III. ①物理化学-高等学校-教材 IV. ①064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 265446 号

责任编辑: 宋林青

装帧设计: 关 飞

责任校对: 徐贞珍

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: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 22 $\frac{3}{4}$ 字数 572 千字 2014 年 1 月北京第 2 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: 38.00 元

版权所有 违者必究

编写人员名单

主 编 张玉军

副 主 编 闫向阳 杨喜平

编写人员 （按姓氏笔画排序）

尹春玲 刘建平 闫向阳

许元栋 苗永霞 杨喜平

杨新丽 张玉军 曹晓雨

前 言

物理化学是化学、化工、轻工、粮油食品、生物、材料、环境等专业的一门重要基础课。本书主要内容是参照这些专业教学大纲的要求，并按我国量与单位的国家标准编写的。在编写过程中，参阅了部分国内外各种类型《物理化学》、《物理化学与胶体化学》、《胶体化学》教材，以求博取众家之长。

物理化学学科快速发展，使得新的理论和技术不断涌现。《物理化学》作为近化学类专业本科生一门重要的基础理论课，不可能将物理化学学科的全方位介绍作为其教学工作的目标，而只能把重点放在基础理论、基础知识、基本技能上。本书力求在内容阐述方面，第一，深入浅出，简练清晰；第二，广泛联系化工、轻工、粮油食品、生物、材料等专业类的实际，同时又保证本学科的科学性、系统性和完整性。

本书还具有便于学生自学的特点，经验证明，在学生课前自学的基础上提纲挈领重点讲授，效果良好。作者认为，凡学生能看懂的内容，只需总结理顺，分清主次，明确其来龙去脉，再辅之以习题和讨论予以巩固，能收到较佳的教学效果，这一方面有利于提高学生自学和独立思考问题的能力，同时也可精简讲课学时，减轻学生课内负担，给学生更多的学习主动性。书末列出了一些参考书可供读者选读。

本书自2008年出版以来，经过五年的教学实践，结合网络精品课程建设对第一版进行了修订。修订的原则是以中、短学时物理化学教学要求为目的，对第一版的内容进行删减，考虑到中、短学时物理化学不需要讲授统计热力学内容，将原来六个部分，压缩为五个部分，即热力学、电化学、动力学、界面、胶体等，对界面和胶体部分进行重新编写，胶体部分由原来的5章缩编为2章，其他部分进行部分修订。本书第1章、第2章由杨喜平编写，第3章由刘建平编写，第4章由杨新丽编写，第5章由张玉军编写，第6章、第7章由曹晓雨、张玉军编写，第8章、第9章由闫向阳、苗永霞编写，第10章、第11章由尹春玲、苗永霞编写，第12章、第13章由许元栋、张玉军编写，全书由张玉军统稿。

本书在编写过程中，得到了河南工业大学教务部门的大力支持，还得到了河南工业大学应用化学优培专业建设项目的资助，在此表示衷心感谢！

由于编者水平有限，书中疏漏和不当之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

张玉军

2013年8月于河南工业大学

第一版前言

物理化学是化学、化工、轻工、食品、生物、材料、环境等专业的一门重要基础课。本书主要内容是参照这些专业教学大纲的要求及我国量与单位的国家标准编写的。在编写过程中,参阅了部分国内外各种类型《物理化学》、《物理化学与胶体化学》、《胶体化学》教材,以求博取众家之长。本书适用于70~110学时的理论课教学要求,使用时也可按专业需要自行取舍教材内容。

本书在内容安排上,根据学科的发展和面向21世纪教学改革的要求,在注重化学热力学的基础上,适当加强了化学动力学、表面化学、胶体化学的内容,选材上力求反映本学科的发展水平。本书内容分三个层次:第一层次是基本教学内容;第二层次是深入提高的内容,用“*”标出,供教学中选用;第三层次是拓宽知识面的内容,用“**”标出供学生阅读参考。

在内容阐述方面,第一,深入浅出,简练清晰;第二,广泛联系化工、中药、轻工、食品、生物、材料等专业的实际,同时又保证本学科的科学性、系统性和完整性。

本书还具有便于学生自学的特点,经验证明,在学生课前自学的基础上提纲挈领重点讲授,收效较好。作者认为,凡学生能看懂的内容,只需总结理顺,分清主次,明确其来龙去脉,再辅之以习题和讨论予以巩固,能收到较佳的教学效果,这一方面有利于提高学生自学和独立思考的能力,同时也可精简讲课学时,减轻学生课内负担,给学生更多的学习主动性。书末列出了一些参考文献可供读者选读。

本书由热力学篇、动力学篇、电化学篇、界面篇、胶体篇、统计篇6个部分组成。张玉军任主编,闫向阳、杨喜平任副主编。杨喜平编写第1章,第2章;刘建平编写第3章;杨新丽、闫向阳编写第4章,第5章;闫向阳、杨新丽编写第6章,第7章;曹晓雨、张玉军编写第8章,第9章;尹春玲、张玉军编写第10章,第11章;徐三魁、曹晓雨、张玉军编写第12章,第13章,第14章;李文明(河南农业大学)、张玉军编写第15章,第16章,第17章,附录。本书由张玉军制定编写大纲,初稿由张玉军、闫向阳、杨喜平负责修改,最后由张玉军统读定稿。

在本书编写过程中,得到了河南工业大学、河南农业大学等学校有关领导和教务部门的大力支持,在此表示衷心感谢。

因时间仓促,编者水平有限,书中疏漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

张玉军

2007. 10 郑州

本书所用符号一览表

1. 物理量符号名称

A	化学反应亲和势, 指数前因子, 亥姆霍兹函数	R	标准气体常数, 电阻
a	活度	r	半径, 反应速率
B	任意物质, 溶质, 二组分系统中任一组分	S	熵, 物种数, 西门子
b	物质 B 的质量摩尔浓度	T	热力学温度
C	热容	t	时间
C_p	等压热容	$t_{1/2}$	半衰期
C_V	等容热容	t_B	离子 B 的迁移数
$C_{p,m}$	等压摩尔热容	U	热力学能, 淌度
$C_{V,m}$	等容摩尔热容	V	体积, 偏摩尔体积
c	物质的量浓度, 光速	$V_{m,B}$	物质 B 的摩尔体积
D	光密度	W	功
d	直径	w_B	物质 B 的质量分数
E	能量, 电动势	X	任意热力学函数
e	自然对数的底, 平衡, 电子	x_B	物质 B 的物质的量分数
F	法拉第常数	γ	$C_{p,m}/C_{V,m}$ 之比值, 活度系数, 界面张力
f	自由度, 逸度, 力	Γ	吸附量
G	吉布斯函数, 电导	δ	非状态函数的微小改变量
g	重力加速度	Δ	状态函数的变化量
H	焓	ζ	电动电势
h	高度, 普朗克常数	η	热机效率, 黏度
I	转动惯量, 电流强度, 离子强度, 透射光强度	ϵ	介电常数, 能量, 临界阈能
K	平衡常数, 独立组分数	θ	接触角
k	玻耳兹曼常数, 反应速率常数	κ	电导率
M_r	物质的相对分子质量	λ	波长
N	系统中的分子数	Λ	摩尔电导率
n	物质的量, 反应级数	μ	化学势, 折合质量, 偶极矩
L	阿伏伽德罗常数	ν	振动频率
Q	热量, 电量	ν_B	化学反应的计量系数
p	压力	ξ	反应进度
		π	渗透压, 表面压
		ρ	密度, 电阻率
		Φ	相数, 量子效率

φ 电极电势

ω 角速度

ψ 表面电势

2. 常用的上、下标及其他有关符号名称

$\ominus$ 标准态

$*$ 纯物质

∞ 无限稀释, 饱和

b 沸腾

c 燃烧, 临界

f 生成, 凝固

g 气态

l 液态

s 固态, 秒

mol 摩尔

e^- 原电荷

r 化学反应

aq 水溶液

fus 熔化

sln 溶液

sub 升华

vap 蒸发

$\pm$ 离子平均

$\neq$ 活化络合物或过渡状态

Π 连乘号

Σ 连加号

$\exp$ 指数函数

目 录

热力学篇

第 1 章 热力学第一定律及应用	(1)	1.7.2 相变化过程的体积功	(21)
1.1 热力学方法及特点	(1)	1.7.3 相变化过程的 ΔU	(21)
1.2 热力学基本概念	(2)	1.8 化学反应热	(22)
1.2.1 系统与环境	(2)	1.8.1 化学反应的等压反应热和等容 反应热	(22)
1.2.2 系统的宏观性质	(2)	1.8.2 标准摩尔反应热	(24)
1.2.3 相的定义	(2)	1.8.3 热化学方程式	(25)
1.2.4 系统的状态和状态函数	(2)	1.8.4 赫斯定律	(25)
1.2.5 偏微分 and 全微分在描述系统状态 变化上的应用	(3)	1.8.5 标准摩尔反应热的计算	(26)
1.2.6 热力学平衡态	(3)	1.9 反应热与温度的关系——基尔霍夫 定律	(28)
1.2.7 系统的变化过程与途径	(4)	1.9.1 闭合环路法推导	(29)
1.2.8 热和功	(4)	1.9.2 理论推导	(30)
1.3 热力学第一定律	(5)	1.9.3 基尔霍夫定律的应用	(31)
1.3.1 能量守恒原理 ——热力学第一定律	(5)	思考题	(33)
1.3.2 热力学能	(6)	习题	(33)
1.3.3 热力学第一定律的数学表达式	(6)	第 2 章 热力学第二定律	(36)
1.4 可逆过程与体积功	(7)	2.1 自发过程的方向和限度	(36)
1.4.1 功与过程	(7)	2.2 热力学第二定律	(37)
1.4.2 可逆过程与不可逆过程	(7)	2.3 卡诺循环与卡诺定理	(38)
1.5 热与过程	(9)	2.3.1 卡诺循环	(38)
1.5.1 等容过程热 Q_V	(10)	2.3.2 卡诺定理	(39)
1.5.2 等压过程热 Q_p 与焓	(10)	2.4 熵的概念——熵及熵增原理	(40)
1.5.3 热容	(10)	2.4.1 可逆过程的热温商——熵函数的 引出	(40)
1.5.4 热容与温度的关系	(11)	2.4.2 不可逆过程的热温商	(42)
1.6 理想气体热力学	(12)	2.4.3 热力学第二定律的数学 表达式	(42)
1.6.1 焦耳实验	(12)	2.4.4 熵增原理与熵判据	(43)
1.6.2 理想气体的 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的 关系	(14)	2.5 熵变的计算	(44)
1.6.3 理想气体的绝热过程和绝热 过程功	(16)	2.5.1 系统简单状态参量变化过程熵变的 计算	(44)
1.6.4 理想气体单纯 pVT 变化 ΔU 和 ΔH 的 计算	(18)	2.5.2 系统相变化过程熵变的计算	(48)
1.7 相变化过程热力学	(21)	2.5.3 环境的熵变及孤立系统熵变的 计算	(49)
1.7.1 相变热及相变化的 ΔH	(21)		

2.6 热力学第三定律及化学反应的熵变	(50)	3.5 稀溶液中两个经验定律	(74)
2.6.1 热力学第三定律	(50)	3.5.1 拉乌尔定律	(74)
2.6.2 物质的规定熵和标准熵	(50)	3.5.2 亨利定律	(75)
2.6.3 化学反应熵变的计算	(51)	3.6 溶液中各组分的化学势	(76)
2.7 熵的物理意义简介	(51)	3.6.1 理想溶液的定义及任意组分的化学势	(76)
2.8 亥姆霍兹函数与吉布斯函数	(52)	3.6.2 稀溶液中各组分的化学势	(78)
2.8.1 热力学第一定律和热力学第二定律的联合表达式	(52)	3.6.3 理想溶液的通性	(80)
2.8.2 亥姆霍兹函数(A)及判据	(52)	3.6.4 非理想溶液中各组分的化学势	(81)
2.8.3 吉布斯函数(G)及判据	(53)	3.7 稀溶液的依数性	(84)
2.9 热力学的一些重要关系式	(54)	3.7.1 蒸气压下降	(84)
2.9.1 五个常见热力学函数之间的关系	(54)	3.7.2 凝固点降低	(84)
2.9.2 热力学函数基本关系式	(54)	3.7.3 沸点升高	(86)
2.9.3 对应系数关系式	(55)	3.7.4 渗透压	(86)
2.9.4 麦克斯韦(Maxwell)关系式	(55)	3.8 分配定律及其应用	(88)
2.10 ΔG 和 ΔA 的计算	(57)	3.8.1 分配定律	(88)
2.10.1 简单变化过程 ΔG 和 ΔA 的计算	(57)	3.8.2 分配定律的应用——萃取	(89)
2.10.2 相变化过程 ΔG 和 ΔA 的计算	(58)	思考题	(90)
2.10.3 化学反应 ΔG 的计算	(59)	习题	(90)
2.10.4 ΔG 随温度 T 的变化关系	(60)	第4章 化学平衡	(92)
思考题	(61)	4.1 化学平衡热力学原理	(92)
习题	(61)	4.1.1 化学反应的方向和限度	(92)
第3章 多组分系统热力学与溶液	(63)	4.1.2 化学反应的摩尔吉布斯函数变	(92)
3.1 混合物和溶液	(63)	4.1.3 化学反应的平衡条件	(93)
3.1.1 混合物和溶液的分类	(63)	4.2 化学反应的等温方程式和标准平衡常数	(93)
3.1.2 溶液组成的表示方法	(63)	4.2.1 化学反应的等温方程式	(93)
3.2 偏摩尔量	(64)	4.2.2 标准平衡常数	(94)
3.2.1 偏摩尔量的定义	(65)	4.2.3 化学反应方向和限度的判断	(95)
3.2.2 偏摩尔量的集合公式	(66)	4.3 平衡常数的各种表示方式	(96)
3.2.3 吉布斯-杜亥姆方程	(67)	4.3.1 理想气体反应的平衡常数	(96)
3.2.4 偏摩尔量的测定	(67)	4.3.2 实际气体反应的平衡常数	(97)
3.2.5 偏摩尔量之间的函数关系	(68)	4.3.3 理想溶液反应的平衡常数	(98)
3.3 化学势	(68)	4.3.4 稀溶液反应的平衡常数	(99)
3.3.1 化学势的定义	(68)	4.3.5 非理想溶液反应的平衡常数	(99)
3.3.2 多组分组成可变系统的热力学函数基本关系式	(69)	4.3.6 多相反应的平衡常数	(99)
3.3.3 化学势判据	(70)	4.4 平衡常数的热力学计算	(100)
3.4 气体的化学势	(72)	4.4.1 由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算平衡常数	(101)
3.4.1 理想气体的化学势	(72)	4.4.2 利用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 数值计算平衡常数	(102)
3.4.2 实际气体的化学势	(72)		

4.4.3 利用几个有关化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值计算平衡常数	(102)	5.3.2 二组分液态完全互溶理想溶液系统的沸点-组成图	(122)
4.5 平衡常数的实验测定及平衡组成的计算	(103)	5.3.3 杠杆规则	(123)
4.5.1 平衡常数的实验测定	(103)	5.3.4 二组分液态完全互溶非理想溶液系统的蒸气压-组成相图和沸点-组成相图	(123)
4.5.2 平衡转化率的计算	(104)	5.3.5 精馏原理	(125)
4.5.3 平衡组成的计算	(105)	5.3.6 完全不互溶的液体系统——水蒸气蒸馏原理	(126)
4.6 温度对平衡常数的影响	(107)	5.4 二组分液-液平衡系统的相图	(127)
4.7 其他可控条件对化学平衡的影响	(109)	5.4.1 具有最高临界溶解温度的系统	(128)
4.7.1 压力对平衡的影响	(110)	5.4.2 具有最低临界溶解温度的系统	(128)
4.7.2 惰性气体对化学平衡的影响	(111)	5.4.3 同时具有两种临界溶解温度的系统	(128)
4.7.3 原料配比对化学平衡的影响	(112)	5.5 二组分液-固平衡系统的相图	(129)
思考题	(113)	5.5.1 生成简单低共熔物的二组分系统	(129)
习题	(113)	5.5.2 生成化合物的二组分系统	(130)
第5章 相平衡	(115)	5.5.3 二组分系统部分互溶的固熔体相图	(130)
5.1 基本概念	(115)	5.6 三组分系统的相图简介	(131)
5.1.1 相与相数	(115)	5.6.1 三组分系统的组成表示方法	(131)
5.1.2 物种数和(独立)组分数	(115)	5.6.2 部分互溶三液体系统	(132)
5.1.3 自由度	(116)	思考题	(133)
5.1.4 相律	(116)	习题	(133)
5.2 单组分系统的相图	(117)		
5.2.1 水的相图	(118)		
5.2.2 单组分系统两相平衡——克拉贝龙-克劳修斯方程	(119)		
5.3 二组分气-液平衡系统的相图	(121)		
5.3.1 二组分液态完全互溶理想溶液系统的蒸气压-组成图	(121)		

电化学篇

第6章 电解质溶液理论	(135)	6.4.2 电解质溶液电导的测定	(144)
6.1 导体的分类	(135)	6.4.3 电导率、摩尔电导率与浓度的关系	(144)
6.1.1 电子导体	(135)	6.4.4 离子独立运动规律和离子电导率	(146)
6.1.2 离子导体	(135)	6.5 电导测定的应用	(149)
6.2 电解质溶液的导电性能	(135)	6.5.1 弱电解质电离平衡常数测定	(149)
6.2.1 电解质溶液的导电机理	(135)	6.5.2 水的纯度测定	(150)
6.2.2 法拉第电解定律	(136)	6.5.3 难溶盐的溶解度测定	(150)
6.3 离子的电迁移现象与迁移数	(136)	6.5.4 电导滴定	(151)
6.3.1 离子的电迁移现象	(136)	6.6 强电解质溶液的活度及活度系数	(152)
6.3.2 离子的迁移数	(137)		
6.3.3 迁移数的测定方法	(140)		
6.4 电导、电导率和摩尔电导率	(143)		
6.4.1 定义	(143)		

6.6.1 溶液中电解质的平均活度和平均活度系数	(152)	7.3.1 可逆电池电动势与电池反应的吉布斯函数的关系	(166)
6.6.2 离子强度	(154)	7.3.2 电池反应熵变的计算	(166)
6.7 强电解质溶液理论	(155)	7.3.3 电池反应焓变的计算	(167)
6.7.1 离子氛模型	(155)	7.3.4 电池反应热的计算	(167)
6.7.2 德拜-休格尔极限公式	(155)	7.3.5 可逆电池的基本方程——能斯特方程	(168)
6.7.3 昂萨格 (Onsager) 理论	(156)	7.4 液体接界电势与浓差电池	(169)
思考题	(157)	7.4.1 液体接界电势	(169)
习题	(157)	7.4.2 浓差电池	(170)
第7章 电池电动势及极化现象	(159)	7.4.3 消除液体接界电势的方法	(172)
7.1 可逆电池	(159)	7.5 电动势的测定应用	(172)
7.1.1 原电池	(159)	7.5.1 pH 值的测定	(172)
7.1.2 可逆电池与不可逆电池	(159)	7.5.2 平衡常数及溶度积的测定	(174)
7.1.3 电动势的测定	(160)	7.5.3 电势滴定	(174)
7.1.4 电池的书面表达方法	(161)	7.6 不可逆电极过程	(175)
7.2 电极电势及可逆电极的种类	(162)	7.6.1 分解电压	(175)
7.2.1 电极电势的产生	(162)	7.6.2 极化现象和超电势	(176)
7.2.2 电极电势与标准氢电极	(163)	7.6.3 极谱分析原理	(178)
7.2.3 标准电极电势	(163)	思考题	(179)
7.2.4 可逆电极种类	(165)	习题	(180)
7.3 可逆电池热力学	(166)		

动力学篇

第8章 基础化学反应动力学	(181)	8.5.1 范特霍夫规则	(193)
8.1 反应速率与反应机理	(181)	8.5.2 阿伦尼乌斯公式	(193)
8.1.1 反应速率的定义	(181)	8.6 反应的活化能	(194)
8.1.2 反应机理	(182)	8.6.1 活化能的物理意义	(194)
8.1.3 反应速率的测定	(183)	8.6.2 活化能确定	(196)
8.2 反应速率方程	(183)	8.6.3 求反应的最适宜温度	(197)
8.2.1 速率方程	(183)	8.7 反应速率理论	(199)
8.2.2 反应级数	(184)	8.7.1 简单碰撞理论	(199)
8.2.3 速率常数	(185)	8.7.2 过渡状态理论	(202)
8.3 反应速率方程的积分形式	(185)	思考题	(204)
8.3.1 零级反应	(185)	习题	(205)
8.3.2 一级反应	(186)	第9章 复杂反应及特殊反应动力学	(208)
8.3.3 二级反应	(187)	9.1 典型复杂反应	(208)
8.3.4 n 级反应	(188)	9.1.1 对峙反应	(208)
8.3.5 用分压表示的速率方程	(188)	9.1.2 平行反应	(209)
8.4 反应级数与速率常数的确定	(189)	9.1.3 连串反应	(210)
8.4.1 积分法	(189)	9.2 复杂反应速率的近似处理法	(211)
8.4.2 微分法	(190)	9.2.1 选取速率控制步骤法	(211)
8.5 温度对反应速率的影响	(193)	9.2.2 稳态近似法	(212)

9.2.3 平衡态近似法	(213)	9.5.2 光化学反应机理及速率方程 ...	(225)
9.3 链反应	(216)	9.6 催化反应	(226)
9.3.1 直链反应的特征及速率方程 ...	(216)	9.6.1 催化作用概述	(226)
9.3.2 爆炸反应	(218)	9.6.2 均相催化反应	(227)
9.4 溶液中的化学反应	(220)	9.6.3 多相催化反应	(229)
9.4.1 溶剂与反应组分无明显相互作用的 情况	(220)	9.7 酶催化反应	(230)
9.4.2 溶剂与反应组分有明显相互作用的 情况	(221)	9.7.1 酶催化反应的特点	(231)
9.4.3 溶液中快速反应的处理方法 ——弛豫法	(222)	9.7.2 酶催化反应动力学	(231)
9.5 光化学反应	(223)	9.7.3 温度和 pH 对酶催化反应速率的 影响	(232)
9.5.1 光化学反应的基本定律	(224)	9.7.4 酶催化反应的应用和模拟	(233)
		思考题	(233)
		习题	(233)

界面篇

第 10 章 液体的表面现象	(236)	11.1.2 固体的表面能	(258)
10.1 表面吉布斯函数与表面张力	(236)	11.2 润湿现象	(259)
10.1.1 表面功与表面吉布斯函数	(236)	11.2.1 润湿现象的分类	(259)
10.1.2 表面张力	(237)	11.2.2 接触角与润湿方程	(260)
10.1.3 影响表面张力的因素	(238)	11.3 固体表面对气体的吸附	(261)
10.1.4 分散度与比表面	(239)	11.3.1 物理吸附	(261)
10.2 弯曲液面的特性	(240)	11.3.2 化学吸附	(261)
10.2.1 弯曲液面下的附加压力	(240)	11.3.3 吸附曲线	(263)
10.2.2 毛细现象	(241)	11.3.4 吸附热	(264)
10.3 开尔文方程	(242)	11.3.5 弗戎德利希吸附等温式	(264)
10.3.1 微小液滴的饱和蒸气压	(242)	11.4 单分子层吸附理论	(265)
10.3.2 亚稳状态与新相生成	(244)	11.4.1 朗格缪尔吸附等温式	(265)
10.4 溶液表面的吸附	(245)	11.4.2 朗格缪尔吸附等温式的 应用	(266)
10.4.1 表面张力与溶液浓度的 关系	(245)	11.4.3 解离吸附	(267)
10.4.2 溶液表面的吸附现象与吉布 斯吸附等温式	(246)	11.4.4 混合吸附	(267)
10.5 表面活性剂	(249)	11.5 多分子层吸附理论简介	(268)
10.5.1 表面活性剂的结构与分类	(249)	11.5.1 BET 吸附等温式	(268)
10.5.2 表面活性剂溶液的性质	(250)	11.5.2 BET 方程的应用	(269)
10.5.3 表面活性剂的 HLB 值	(251)	11.6 固-液界面吸附	(270)
10.5.4 表面活性剂的应用	(253)	11.6.1 固体自稀溶液中吸附	(270)
思考题	(255)	11.6.2 影响固体自非电解质溶液吸附的 因素	(272)
习题	(255)	11.6.3 固体自电解质溶液中吸附	(273)
第 11 章 固体的表面现象	(257)	思考题	(274)
11.1 固体表面的特征	(257)	习题	(274)
11.1.1 固体表面的不均匀性	(257)		

胶体篇

第 12 章 胶体分散系统	(276)	12.10 乳状液	(304)
12.1 分散系统概述	(276)	12.10.1 乳状液概述	(304)
12.1.1 分散系统的研究内容	(276)	12.10.2 影响乳状液类型的因素	(305)
12.1.2 分散系统的分类	(277)	12.10.3 乳状液的变型与破坏	(306)
12.1.3 胶体系统的分类	(278)	12.10.4 乳化剂的分类与选择	(307)
12.2 胶体的制备及净化	(279)	12.11 泡沫	(308)
12.2.1 胶体的制备	(279)	思考题	(309)
12.2.2 胶体的净化及应用	(280)	习题	(309)
12.3 胶体的运动性质	(281)	第 13 章 高分子溶液与凝胶	(311)
12.3.1 布朗运动	(281)	13.1 高分子化合物的结构特征与平均	
12.3.2 溶胶的渗透压	(283)	分子量	(311)
12.3.3 扩散现象	(283)	13.1.1 高分子化合物的结构特征	(311)
12.3.4 沉降与沉降平衡	(285)	13.1.2 高分子化合物的平均	
12.4 胶体的光学性质	(289)	分子量	(312)
12.4.1 丁铎尔效应	(289)	13.2 高分子溶液的流变性质	(314)
12.4.2 瑞利公式	(289)	13.2.1 流体的黏度	(314)
12.4.3 超显微镜及其应用	(290)	13.2.2 流变曲线与流型	(317)
12.5 胶体的电学性质	(291)	13.3 高分子溶液的电学性质	(318)
12.5.1 电动现象	(291)	13.4 高分子溶液的渗透压	(320)
12.5.2 胶粒表面电荷的来源	(292)	13.4.1 不带电荷高分子溶液的	
12.5.3 胶体双电层模型	(293)	渗透压	(320)
12.5.4 胶体粒子的结构图	(294)	13.4.2 高分子电解质溶液的渗透压	
12.5.5 ζ 电势计算	(295)	——唐南平衡	(322)
12.6 电解质对胶体的稳定与聚沉	(296)	13.5 影响高分子溶液稳定性的因素	(325)
12.6.1 电解质的聚沉作用	(296)	13.5.1 盐析作用	(325)
12.6.2 聚沉作用的实验规律	(297)	13.5.2 外加絮凝剂	(326)
12.6.3 胶体稳定的 DLVO 理论	(298)	13.5.3 pH 值对絮凝的影响	(326)
12.6.4 苏采-哈迪规则的定量说明	(299)	13.5.4 高分子电解质溶液的相互	
12.7 吸附高分子对胶体的稳定作用	(300)	作用	(326)
12.7.1 空间稳定作用的实验规律	(300)	13.5.5 乳粒积并作用	(327)
12.7.2 空间稳定效应理论	(301)	13.6 凝胶	(327)
12.8 自由高分子对胶体的稳定作用		13.6.1 胶凝作用	(327)
简介	(302)	13.6.2 凝胶的结构	(328)
12.9 高分子引起胶体的絮凝作用	(302)	13.6.3 凝胶的性质	(329)
12.9.1 高分子对胶体絮凝作用的		思考题	(331)
机理	(303)	习题	(331)
12.9.2 影响高分子对胶体絮凝的		附录	(333)
因素	(303)	部分习题参考答案	(343)
12.9.3 高分子絮凝剂的优点	(304)	主要参考文献	(349)

热 力 学 篇

热力学是研究自然界一切能量（如热能、电能、化学能、表面能等）之间相互转化的规律和能量转化对物质性能影响的一门科学。

热力学的理论基础是热力学第一、第二和第三定律。这三个定律是人们生活、生产实践和科学实验的经验总结。它们既不涉及物质的微观结构，也不能用数学方法加以推导和证明，但它的正确性已被无数次的实验结果所证实。而且从热力学严格导出的结论都是非常精确和可靠的。热力学第一定律是有关能量守恒的规律，即能量既不能创造，也不能消灭，仅能由一种形式转化为另一种形式，它是定量研究各种形式能量〔热、功（如机械功、电功、表面功等）〕相互转化的理论基础。热力学第二定律是有关热和功等能量形式相互转化的方向与限度的规律，进而推广到有关物质变化过程的方向与限度的普遍规律。热力学第三定律主要阐明了规定熵的数值，解决物质变化过程的熵变大小。

将热力学原理应用于化学过程，形成了化学热力学，其研究和解决的问题是：

① 在化学变化或相变化过程中，吸收和放出多少热？环境消耗或得到多少功？即变化过程中的能量效应问题。

② 在一定条件下，一个变化过程发生的可能性，即变化的方向问题。

③ 在一定条件下，一个化学过程的产品产率有多少？怎样选择最佳工艺条件来提高产品的产率？即变化方向的限度问题。

第 1 章 热力学第一定律及应用

1.1 热力学方法及特点

热力学方法是从大量粒子表现出的宏观性质出发，以热力学第一、第二定律为基础，通过总结、归纳，引出或定义出热力学能（ U ）、焓（ H ）、熵（ S ）、亥姆霍兹函数（ A ）、吉布斯函数（ G ），加上由实验直接测定的 p 、 V 、 T 等共 8 个最基本的热力学函数，再应用演绎法，经过严密的理论和逻辑推理导出一系列的热力学公式或结论。进而用以解决物质的 pVT 变化、相变化和化学变化等过程的能量效应（功与热）及过程的方向与限度，即平衡问题。

热力学方法的特点是：

- ① 只研究物质变化过程中各宏观性质的关系，不考虑物质的微观结构；
- ② 只研究物质变化过程的始态和终态，不追究变化过程中的中间细节，也不研究变化过程的速率和完成过程所需要的时间；
- ③ 研究的对象是大量分子的集合体的性质，即大量分子集体表现出来的性质，因而所得结论具有统计意义，而不适用于个别分子、原子等微观粒子的单独行为。因此，热力学方法属于宏观方法。

尽管热力学方法有以上局限性，但热力学方法仍是进行物理化学研究的一种重要方法。其应用范围非常广泛，可用于化学、化工、材料、生物、粮油食品加工、医药等许多方面。

本章主要讨论热力学第一定律和某些推论及它们的应用。

1.2 热力学基本概念

1.2.1 系统与环境

在热力学中,将所研究的那部分物质和空间称为系统,而将系统以外的、与它密切相关的其余物质和空间称为环境。系统与环境之间有一个明显的或想象中的界面存在。根据系统与环境之间交换物质和能量情况的不同,将系统分为三种。

① 孤立系统 系统与环境之间既没有物质交换,也没有能量交换,环境与系统彼此不影响。

② 封闭系统 系统与环境之间可以通过界面交换能量,而没有物质的交换。但是,这并不意味着系统内部不能因发生化学反应而改变其组成。

③ 敞开系统 系统与环境之间可以通过界面进行能量和物质的交换。

例如,一个具有绝热盖子的保温瓶,内装有热水。现以瓶内的热水为系统,瓶加盖使水不能蒸发且保温良好,则形成孤立系统;瓶加盖使水不能蒸发,但保温性能不好,则形成封闭系统;打开盖子让瓶中的热水蒸发掉一些且保温性能也不好,则是敞开系统。

事实上,自然界并无绝对不传热的物质,所以孤立系统完全是一个理想化的模型,客观上并不存在。热力学上有时把系统和环境加在一起的整体看作孤立系统。

1.2.2 系统的宏观性质

热力学系统是大量分子、原子、离子等微观粒子组成的宏观集合体,这个集合体所表现出来的集体行为,如 p 、 V 、 T 、 U 、 H 等叫热力学系统的宏观性质,简称热力学性质。根据这些性质与系统内物质的量的关系,可分为两类。

① 广度性质(或容量性质) 此种性质的数值与系统中物质的量成正比,且具有加和性,例如质量、体积、热容、热力学能、焓等。整个系统的某一广度性质是系统中各部分的该性质之和。

② 强度性质 它是系统的本身特征,其数值与系统中物质的量无关,不具有加和性。例如温度、压力、密度、黏度等。

应当注意,若指定了系统中物质的量后,则广度性质变为强度性质。例如密度、摩尔体积、摩尔热容等就是强度性质。通常广度性质和强度性质之间存在着一定的关系:

$$\text{广度性质} \div \text{广度性质} = \text{强度性质}$$

$$\text{强度性质} \times \text{广度性质} = \text{广度性质}$$

例如:

$$\frac{\text{体积}(V)}{\text{物质的量}(n)} = \text{摩尔体积}(V_m)$$

$$\text{密度}(\rho) \times \text{体积}(V) = \text{质量}(m)$$

1.2.3 相的定义

系统中物理性质与化学性质相同且均匀的部分称为相。相可以由纯物质组成也可以由混合物和熔体组成,可以是气、液、固等不同形式的聚集态,相与相之间有明显的界面存在。

根据系统中所含相的数目,可分为均相系统和非均相系统。其中,均相系统(或叫单相系统)中只有一个相;非均相系统(或叫多相系统)中含有两个以上的相。

1.2.4 系统的状态和状态函数

系统的状态是系统物理性质和化学性质的综合表现。当系统的一切性质(如组成、温度、压力、体积、密度、黏度等)都具有一定的数值且不随时间而变化时,系统就处于一定

的热力学状态。反之,若一个系统处于一定的热力学状态,则该系统的每一物理、化学性质都具有一个确定的数值,所以热力学将各种宏观性质称为状态函数。

系统的状态函数是相互关联的,通常只需要指定其中的几个,其余的随之而定。实验证明,对于一定量的单组分均相系统,只要指定了两个独立的强度性质,其他强度性质也就随之而定[如 $V_m=f(p,T)$];如果再知道系统的总量,容量性质也就全部确定。对于多组分系统,还必须指定其组成。

随着对热力学的讨论不断深入,我们将逐步介绍一些新的状态函数(如热力学能、熵、焓等),所有的状态函数都具有如下特征:

① 系统的状态确定后,它的每一个状态函数都有单一确定值,且与系统如何形成和将来怎样变化无关。

② 系统由始态变到终态时,状态函数的变化值取决于系统的始态和终态,与系统在两个状态间所经历的具体途径无关。

③ 若系统从某一状态出发,经过一系列变化后,又重新回到原来的状态(始态、终态相同),这种变化称为循环过程。显然经历循环过程之后,系统所有状态函数都恢复到原来的数值,即各个状态函数的变化值都等于零。

1.2.5 偏微分 and 全微分在描述系统状态变化上的应用

若 $X=f(x,y)$,则其全微分为

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x dy \quad (1-1)$$

以 $V=f(p,T)$ 为例,得

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \quad (1-2)$$

式中, $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 为在系统的 pTV 状态下,当 T 不变而改变 p 时, V 对 p 的变化率; $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 为当 p 不变而改变 T 时, V 对 T 的变化率。全微分 dV 是当系统的 p 改变 dp 、 T 改变 dT 时所引起的 V 变化值的总和。在物理化学中类似这种状态函数的偏微分 and 全微分是经常用到的。

还有以下两个常用到的偏导数关系。

① 状态函数偏导数的倒数关系,例如

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V} \quad (1-3)$$

② 状态函数偏导数的循环关系,如

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (1-4)$$

1.2.6 热力学平衡态

如果系统的各种宏观性质不随时间而变化,则称该系统处于热力学平衡态。热力学平衡态必须同时包括下列几个平衡。

① 力平衡 在不考虑重力场的影响下,系统各部分之间及系统与环境之间,没有不平衡的力存在;宏观上看,边界不发生相对移动,系统各部分的压力都相等,这样的平衡称为力平衡。

② 热平衡 系统内各部分以及系统与环境的温度都相等,如果界面是绝热的,则可以