

物理化学辅导课

刘纯彰

Qingdao Institute for Theoretical and Computational Sciences
Shandong University

2024 年 12 月 22 日



① 课程简介及导论

② 第一部分

③ 第二部分

④ 第三部分

⑤ 第四部分

① 课程简介及导论

物理化学的学科性质和原则
辅导课的课程安排

② 第一部分

③ 第二部分

④ 第三部分

⑤ 第四部分

① 课程简介及导论

物理化学的学科性质和原则

辅导课的课程安排

② 第一部分

③ 第二部分

④ 第三部分

⑤ 第四部分

如何学习物理化学？

首先意识到物理化学的学科性质：它是一门**公理化的唯象学科**。特点为

- ① **推导前提**和**适用对象**最重要。
- ② 定律、原理和物理对应比公式重要。
- ③ 计算是最后一步。

物理化学中处理问题要规范，体现在三个方面：

- ① 首先明确**物理对象与变化情况**。
- ② **有效数字**处理要规范，如加法可能损失有效数字但乘法不损失。
- ③ **运算时携带量纲**，尽量避免换算导致的错误。

① 课程简介及导论

物理化学的学科性质和原则

辅导课的课程安排

② 第一部分

③ 第二部分

④ 第三部分

⑤ 第四部分

本辅导课的课程安排如下：

① 第一章、第二章、第三章

第一章介绍了最常见也是最简单的物质模型——（理想）气体。

第二章、第三章共同描述了单组分体系下的热力学定律和诸多过程。

② 第四章、第五章

第四章引入了化学势以描述多组分系统的热力学性质。在此过程中，引入了两个新的模型，理想液态混合物和理想稀溶液。

从第五章起，其余章节更多的是不同化学体系的原理应用而非原理介绍。

第五章以化学反应体系为研究对象，研究其热力学平衡限度。

③ 第六章、第七章

第六章主要以二组分非电解质的理想稀溶液系统为例，用相图来说明物理变化中的相平衡。

第七章以电解质溶液为研究对象，介绍了其电导性、热力学及电极极化现象。

④ 第十章、第十一章和第十二章

第十章以界面为研究对象，研究以表面张力为核心的界面现象。

从第十一章起，研究内容不再是经典的平衡态热力学。

第十一章讲述化学动力学，从微观层面解析具体的化学反应。

第十二章讲述胶体这一非热力学稳定体系的各种特殊性质。

① 课程简介及导论

② 第一部分

第一章

第二章

第三章

③ 第二部分

④ 第三部分

⑤ 第四部分

① 课程简介及导论

② 第一部分

第一章

第二章

第三章

③ 第二部分

④ 第三部分

⑤ 第四部分

第一章的主要原理：

- 理想气体的概念及两个特征
- 理想气体状态方程：

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

摩尔气体常数 $R \approx 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- Dalton 分压定律： $p_B = x_B p$
- 临界参数：临界温度 T_c 和临界压力 p_c 的概念
- van der Waals 方程：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \quad V_m \equiv \frac{n}{V}$$

- 压缩因子 Z :

$$Z \equiv \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m(\text{real gas})}{V_m(\text{ideal gas})} = f(p_r, T_r).$$

T_r 和 p_r 为对比温度（即热力学温度与临界热力学温度的比）和对比压力（即压力和临界压力的比）

① 课程简介及导论

② 第一部分

第一章

第二章

第三章

③ 第二部分

④ 第三部分

⑤ 第四部分

第二章的主要原理：

- 系统和环境的概念，系统的分类
- 状态函数的概念，广度性质和强度性质的概念，平衡态的概念
- 过程函数的概念，体积功和热的概念
- 热力学第一定律：对仅有体积功的封闭系统，

$$dU = \delta W + \delta Q = -p_{\text{amb}} dV + Q$$

- 恒容过程： $\delta Q_V = dU$
- 恒压过程： $\delta Q_p = dH$ ，此处引入焓 $H \equiv U + pV$ 。
- Hess 定律验证了内能和焓的确是状态函数
- 摩尔热容的分类
 - ① 摩尔定容热容 $C_{V,m} = (\frac{Q_V}{dT})_V$, $dU = nC_{V,m} dT$
 - ② 摩尔定压热容 $C_{p,m} = (\frac{Q_p}{dT})_p$, $dH = nC_{p,m} dT$
 - ③ 理想气体的 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系： $C_{p,m} - C_{V,m} = R$
- 热效应的计算
 - ① 封闭系统不做非体积功的等容过程： $Q_V = \Delta U$
 - ② 封闭系统不做非体积功的等压过程： $Q_p = \Delta H$
 - ③ 等压热效应和等容热效应之间的关系： $Q_p - Q_V = \Delta nRT$

- 相、相变、摩尔相变焓的概念
- 反应进度 $d\xi$ 的概念，和化学方程式的关系
- 标准态、标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的概念
- 标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 的概念
- 标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的概念和计算
 - ① $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$
 - ② $\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$
- Kirchhoff 公式的前提、适用范围

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta_r C_{p,m} dT$$

- 状态函数法构造
- 可逆过程的概念，理想气体的绝热可逆体积功 $W_{a,r} = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$
- 节流膨胀的概念、物理特征和应用

① 课程简介及导论

② 第一部分

第一章

第二章

第三章

③ 第二部分

④ 第三部分

⑤ 第四部分

第三章的主要原理：

- ① 自发过程和非自发过程的概念
- ② 热机效率 η 和冷冻系数 β

$$\eta = \frac{-W}{Q_1}, \quad \beta = \frac{Q'_1}{W}$$

- ③ 热力学第二定律的两种表述：Clausius 表述和 Kelvin 表述。
- ④ Carnot 循环的构造，推导热机的最大效率 η_{\max} 和最大冷冻系数 β_{\max}

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h}, \quad \beta_{\max} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

- ⑤ 熵的定义 $dS = \frac{\delta Q_r}{T}$ ，Clausius 不等式、熵增原理的适用对象和内容
- ⑥ 熵变的计算思路，核心公式是

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{dH - V dp}{T},$$

在恒容情况联立

$$dU = nC_{V,m} dT,$$

而在恒压情况联立

$$dH = nC_{p,m} dT$$

- 相变过程的熵变计算

- ① 可逆相变的概念，其直接适用熵的定义式计算

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S = \frac{n\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T}.$$

- ② 不可逆相变的概念，用状态函数法构造热力学循环计算

- 稳定环境的熵变计算

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{-Q_{\text{sys}}}{T_{\text{amb}}}$$

- 热力学第三定律如何规定了熵的起点
- 标准摩尔熵 $S_m^{\ominus}(T)$ ，标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^{\ominus} = \sum_B v_B$
- Helmholtz 函数 $A \equiv U - TS$ ，物理意义及其判据 $dA_{T,V} \leq 0$
- Gibbs 函数 $G \equiv H - TS$ ，物理意义及其判据 $dG_{T,p} \leq 0$
- 热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV,$$

$$dH = TdS + Vdp,$$

$$dA = -SdT - pdV,$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

- Clapeyron 方程适用情形及形式

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_{\alpha}^{\beta} V_m}{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}$$

- Clausius-Clapeyron 方程近似条件及形式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_1^g H_m}{T\Delta_1^g V_m} = \frac{\Delta_1^g H_m}{RT^2} p$$

① 课程简介及导论

② 第一部分

③ 第二部分

第四章

第五章

④ 第三部分

⑤ 第四部分

① 课程简介及导论

② 第一部分

③ 第二部分

第四章

第五章

④ 第三部分

⑤ 第四部分

第四章的主要原理：

- 系统中，某组分 B 的状态函数 X 的偏摩尔量的概念，即

$$X_B \equiv \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C \neq B}}$$

偏摩尔量的物理意义，和摩尔量的联系

- Gibbs-Duhem 公式及其物理意义（以二组分系统为例）
- 偏摩尔量之间的两个最重要的函数关系

$$\left(\frac{\partial G_B}{\partial p} \right)_T = V_B,$$

$$\left(\frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_p = -S_B$$

- 系统中，某组分 B 化学势 μ_B 的概念

$$\mu_B \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C \neq B}}$$

- 单相多组分系统的热力学基本方程

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

- 化学势的物理意义及化学平衡表达式

$$\sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B = 0$$

- 视为理想气体的气体组分的化学势，真实气体的标准态的概念

$$\mu^*(\mathrm{pg}) = \mu^\ominus(\mathrm{g}) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

- 逸度因子 φ_B 的概念及其物理意义
- 溶液组成的多种常见表示法，除了摩尔分数 x_B 外，还有

- ① 质量摩尔浓度 b_B

$$b_B \equiv \frac{n_B}{m_A}$$

- ② 物质的量浓度

$$c_B \equiv \frac{n_B}{V_A}$$

- Raoult 定律的适用条件及形式，微观解释

$$p_A = p_A^* x_A$$

- Henry 定律的适用条件及形式，微观解释

$$p_B = k_{x,B} x_B = k_{b,B} b_B = k_{c,B} c_B$$

- 理想（液态）混合物的概念和现实体系可近似的条件
- 理想液态混合物的任一组分 B 的化学势

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B \approx \mu_{B(l)}^\ominus + RT \ln x_B$$

- 理想稀溶液（无限稀薄溶液）的概念、物理意义
- Nernst 分配定律，分配系数 K 为

$$K = \frac{b_{B(\alpha)}}{b_{B(\beta)}} = \exp \left[-\frac{\mu_{B(\alpha)}^\ominus - \mu_{B(\beta)}^\ominus}{RT} \right]$$

- 活度 a_B 及活度因子 f_B 的概念和物理意义

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*}, \quad f_B \equiv \frac{a_B}{x_B}$$

- 理想稀溶液的性质对溶剂 A 依然可以有

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus + RT \ln x_A,$$

但对溶质 B，可以利用 Henry 定律

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{b_B}{b^\ominus} \right)$$

只要注意此处对溶质 B 的 μ_B^\ominus 的意义即可。

- 稀溶液的依数性的概念，产生原因

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_A < \mu_{A(l)}^*$$

和四个常见现象

- ① 蒸气压下降及微观解释: $\Delta p_A = p_A^* x_B$
- ② 凝固点下降及微观解释: $\Delta T_f = K_f b_B$
- ③ 沸点升高及微观解释: $\Delta T_b = K_b b_B$
- ④ 半透膜的概念、van 't Hoff 渗透压公式: $\Pi = c_B RT$

① 课程简介及导论

② 第一部分

③ 第二部分

第四章

第五章

④ 第三部分

⑤ 第四部分

第五章的主要原理：

- 摩尔反应 Gibbs 函数 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$
- 理想气体反应的标准平衡常数： $K^\ominus \equiv \prod_B \left(\frac{p_B^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \right)$
- 相关反应的概念，标准平衡常数在相关反应的运算法则
- 转化率 α 的概念和表达式

$$\alpha(A) \equiv \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}}$$

- 热力学温度对标准平衡常数的影响——van 't Hoff 方程及方向解释

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

- 其他因素对理想气体平衡移动的影响
 - ① 压力
 - ② 惰性组分
 - ③ 反应物和生成物的物质的量

- 常压下理想液态混合物的化学平衡

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B x_B^{\nu_B} = RT \ln \prod_B x_B^{\nu_B}$$

- 常压下理想稀溶液的化学平衡

$$K^\ominus \approx K_b^\ominus = \prod_B \left(\frac{b_B}{b^\ominus} \right)^{\nu_B} \approx K_c^\ominus = \prod_B \left(\frac{c_B}{c^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

本次课程课堂作业（基础）：4.5，4.27，5.20

本次课程课后作业（可选）：4.25

① 课程简介及导论

② 第一部分

③ 第二部分

④ 第三部分

第六章

第七章

⑤ 第四部分

① 课程简介及导论

② 第一部分

③ 第二部分

④ 第三部分

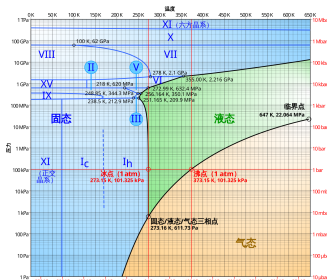
第六章

第七章

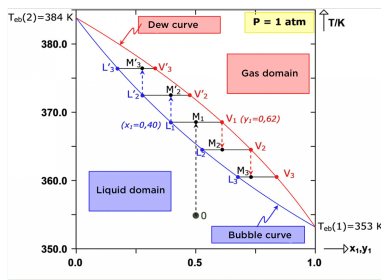
⑤ 第四部分

第六章的主要原理:

- 相数、自由度、独立组分数概念、相律 $F = C - P + 2$
- 单组分系统相图的解析、三相点



(a) 水的三相图



(b) 苯——甲苯溶液于 1 atm 下的相图

图 1: 一些相图

- 二组分理想液态混合物的相图的解析、杠杆规则、露点和泡点、恒沸物
- 生成化合物的二组分凝聚系统相图定性分析

① 课程简介及导论

② 第一部分

③ 第二部分

④ 第三部分
第六章
第七章

⑤ 第四部分

和之前（上册）几乎全部是经典热力学的内容不同，下册在其他体系中应用热力学原理之外，还有大量属于热力学的各成一节的系统性内容。因此，我会就每章各自可成体系介绍的内容进行总结归纳。

首先是第七章，其主要可分为三个部分：

- 电解质溶液的性质：包括了电解，电导，离子活度和离子强度
- 可逆电池的电动势及其应用
- 电极极化现象

第七章的主要原理：

- Faraday 定律： $Q = nzF$ ，Faraday 常数 $F = 96485.340 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 离子迁移数 t_B 的概念和表达式

$$t_B = \frac{Q_B}{Q_{\text{tot}}}$$

- 电导 G 、电导率 κ 、电导池常数 K_{cell} 的概念和定义

$$K_{\text{cell}} \equiv \kappa R$$

- 摩尔电导率 Λ_m 的概念及定义

$$\Lambda_m(B) \equiv \frac{\kappa_B}{c_B}$$

- Kohlrausch 经验公式的适用范围

$$\Lambda_m(B) = \Lambda_m^\infty(B)(1 - \beta\sqrt{c_B})$$

- Kohlrausch 离子独立运动定律

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty$$

- 弱电解质的解离度 α 近似满足

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

- 离子平均活度 a_\pm , 离子平均活度系数 γ_\pm 和离子平均质量摩尔浓度 b_\pm , 电解质 B 的活度 a_B 之间的关系

$$a_\pm \equiv (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = \gamma_\pm \frac{b_\pm}{b^\ominus}$$

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

$$b_\pm = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

$$a_B = a_\pm^\nu = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

- 电化学中的热力学量和电动势的关系

$$\Delta_r G_m = -zFE,$$

$$\Delta_r S_m = - \left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

摩尔熵变 $\Delta_r H_m$ 和摩尔可逆恒压反应热 $Q_{r,m}$ 由

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p,$$

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

- 若电池反应记为 $\sum_B \nu_B B = 0$, 则电池的 Nernst 方程为

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B} = E_+ - E_-$$

- E^\ominus 和 K^\ominus 的关系

$$E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$$

- 电极反应的 Nernst 方程

$$E_{\pm} = E_{\pm}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a(\text{R})]^{\nu_{\text{R}}}}{[a(\text{O})]^{\nu_{\text{O}}}}$$

- 原电池的书写规则和电解反应、电池反应的书写规则
- 分解电压、超电势和电极极化的概念，两类不同机理的电极极化

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{r}} + \Delta E_{\text{ir}} + IR$$

$$\Delta E_{\text{ir}} = \eta_{\text{阴极}} + \eta_{\text{阳极}}$$

本次课程课堂作业（基础）：6.2，6.4，6.17，7.7

本次课程课后作业（可选）：7.26

① 课程简介及导论

② 第一部分

③ 第二部分

④ 第三部分

⑤ 第四部分

第十章

第十一章

第十二章

① 课程简介及导论

② 第一部分

③ 第二部分

④ 第三部分

⑤ 第四部分

第十章

第十一章

第十二章

第十章的主要原理：

- 比表面积 a_s 、表面张力（表面功） γ 的概念、物理意义和常见影响因素

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T, p, n_B}$$

- 弯曲液面的附加压力及其后果
 - Laplace 方程的适用前提和形式

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R}$$

- Kelvin 公式的适用前提和形式

$$RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho R}$$

- 亚稳态的行成和消除方法
- 固体表面的吸附：单分子层吸附理论的假设和 Langmuir 吸附等温方程

$$\theta \equiv \frac{V^a}{V_m^a} = \frac{bp}{1 + bp}$$

- 固——液界面的性质：接触角 θ 和 Young 方程、润湿现象的分类

$$\gamma^s = \gamma^{sl} + \gamma^l \cos \theta$$

- 液体表面的吸附：Gibbs 吸附等温式给出了吸附量 Γ

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\gamma}{da} \approx -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$$

- 表面活性剂的基本结构、分类和临界胶束浓度 (CMC)

① 课程简介及导论

② 第一部分

③ 第二部分

④ 第三部分

⑤ 第四部分

第十章

第十一章

第十二章

第十一章的主要原理：

- 反应速率的概念、和组分 B 的变化速率的关系
- 基元反应、反应分子数的概念、质量作用定律、反应速率常数的概念
- 反应级数的概念、消耗（生成）速率常数和反应速率常数的关系
- 常见的级数反应的微分方程、半衰期计算方法
 - 零级反应
 - 一级反应
 - 二级反应
- 温度对反应速率的影响，Arrhenius 方程和活化能 E_a 的概念和物理意义

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

- 活化能和摩尔恒容反应热 $\Delta_r U_m^\ominus$ 的关系

$$E_{a,1} - E_{a,-1} = \Delta_r U_m^\ominus$$

- 推导复合反应速率的近似方法
 - ① 选取控制步骤法
 - ② 平衡态近似法
 - ③ 稳态近似法

① 课程简介及导论

② 第一部分

③ 第二部分

④ 第三部分

⑤ 第四部分

第十章

第十一章

第十二章

第十二章的主要原理：

- 胶体系统的概念，常见的三种胶体系统构成、性质和实例
- 胶体制备的常见制备方法（分散法和凝聚法）和净化方法（渗析法）
- 溶胶的光学性质
 - Tyndall 效应及其实质
 - Rayleigh 公式的前提和特点： $I \propto V^2$, $I \propto \lambda^{-4}$, $I \propto n^2 - n_0^2$, $I \propto C$
- 溶胶的动力学性质
 - Brown 运动的概念，Einstein-Brown 平均位移公式

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RTt}{3L\pi r\eta}}$$

- 球形粒子的扩散系数 D 的计算公式

$$D = \frac{RT}{6L\pi r\eta}$$

- Perrin 分布律

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = -\frac{Mg}{RT} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) (h_2 - h_1)$$

- 溶胶的电学性质
 - 四类电动现象
 - 扩散双电层理论 (Stern 模型)
 - 溶胶胶团结构的书写表达
- 溶胶的稳定性的三个来源以及聚沉的方法
- 乳状液的分类、稳定性来源
- 高分子化合物溶液的渗透压计算, Donnan 平衡
- 高分子化合物溶液的特性黏度 $[\eta]$

$$[\eta] = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{\rho} \right)$$

和相对分子质量 M_r 的经验关系

$$[\eta] = KM_r^\alpha$$

本次课程课堂作业（基础）：10.3, 11.10, 11.44, 12.12

本次课程课后作业（可选）：10.5, 10.9, 10.16, 12.2

我非常感谢现在还在这里听我的讲述，坚持学习物理化学基础的同学们。祝你们未来学业精进，事业有成。