

## 物理化学辅导课

刘纯彰

Qingdao Institute for Theoretical and Computational Sciences  
Shandong University

2025 年 12 月 27 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**采用公理方法的唯象学科**。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 先化简，再计算。直接代入数据的次数尽可能少以充分利用有效数字。

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，介绍了其电解规律、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

本教材上册几乎全部是经典热力学，有明确的主线脉络。最终目的是描述一般化学反应在任意的热力学温度和压力<sup>1</sup>下的可行性和反应进度。从第二章到第六章，从简单体系逐步推广到一般温度和压力下的各种混合体系。

- 第一章讲气体，为之后理解和利用热力学定律提供了最简单的物质模型
- 第二章讲热力学第零、第一定律及其应用
  - 热效应的计算
  - 状态函数法构造热力学过程
- 第三章讲热力学第二、第三定律及其应用
  - 自发过程
  - 热力学基本方程
- 第四章重点在讲恒温、恒压下的单相多组分体系的热力学应用
  - 偏摩尔量和化学平衡条件
  - 理想液态混合物和理想稀溶液
  - 稀溶液的依数性
- 第五章重点在讲恒温、恒压下的多相多组分体系的热力学应用
  - 标准平衡常数
  - 各因素对（含有理想气体的）化学反应的影响
- 第六章重点在讲一般温度和压力下的各种混合体系的的热力学应用

---

<sup>1</sup>化学家经常把经典力学中的压强叫作压力

## 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：  $p_B = y_B p$
- 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  $Z$ :

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

其中， $T_r$  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： $dU = \delta W + \delta Q$ 
  - 对仅有体积功的封闭系统，进一步化简为  $dU = \delta W + \delta Q = -p_{\text{amb}} dV + Q$
- 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  $C_{V,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ ， $dU = nC_{V,m} dT$
  - ② 摩尔定压热容  $C_{p,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ ， $dH = nC_{p,m} dT$
  - ③ 理想气体的  $C_{p,m}$  与  $C_{V,m}$  的关系： $C_{p,m} - C_{V,m} = R$
  - ④ 常温下理想气体的摩尔热容：单原子气体、双原子气体的自由度分别为 3 和 5
- 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： $Q_p - Q_V = \Delta n_g RT$

- 相、相变、摩尔相变焓  $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$  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
  - $\Delta_r H_m^{\ominus} = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B)$
  - $\Delta_r H_m^{\ominus} = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^{\ominus}(B)$
- Kirchhoff 公式的前提、适用范围

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

- 状态函数法构造热力学过程
- 可逆过程的概念，性质
- 理想气体绝热可逆过程方程式：  $TV^{\gamma-1} = \text{Const.}$  其中，  $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$
- 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:

- 自发过程和非自发过程的概念
- 热机效率  $\eta$  和冷冻系数  $\beta$

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

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

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

- Carnot 定理及其推论
- 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
- 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  $dU = nC_{V,m} dT$
- 在恒压情况联立  $dH = nC_{p,m} dT$



- 相变过程的熵变计算

- 可逆相变的概念，其直接适用熵的定义式计算

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

- 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

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

- 完美晶体的概念、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  $\Delta_r S_m^{\ominus}(T) = \sum_B \nu_B S_{m,B}^{\ominus}(T)$
- 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

$$dU = TdS - pdV,$$

$$dH = TdS + Vdp,$$

$$dA = -SdT - pdV,$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

- 循环公式：对于状态函数  $z = z(x, y)$ ，有

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

- 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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_l^g H_m}{T\Delta_l^g V_m} \approx \frac{\Delta_l^g H_m}{TV_{m,g}} = \frac{\Delta_l^g H_m}{RT^2} p,$$

从而分离变量得到

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_l^g H_m}{RT^2} dT$$

本次课程课堂作业（基础）：1.7，1.13，2.17，3.2，3.14，3.35

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

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

偏摩尔量的引入原因，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）
- 系统中，某组分 B 化学势  $\mu_B$  的概念及物理意义

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

- 单相多组分系统的热力学基本方程

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

两个推论：

$$\left( \frac{\partial G_B}{\partial p} \right)_{T, n_{C \neq B}} = V_B, \quad \left( \frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_{p, n_{C \neq B}} = -S_B.$$

- 化学平衡条件：

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

- 视为理想气体的气体组分的化学势：

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

- 真实气体的标准态的概念
- 逸度因子  $\varphi_B$  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  $b_B \equiv \frac{n_B}{m_A}$
  - 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、对溶剂和溶质的性质：
  - 对溶剂 A 依然可以有

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

- 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  $\mu_B^\ominus$  的意义即可。

- 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

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

- 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 函数的定义和物理意义

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$$

- 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  $\alpha$  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

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

- 其他因素对含有理想气体的化学反应的平衡移动的影响
  - 压力
  - 惰性组分
  - 反应物和生成物的物质的量

本次课程课堂作业（基础）：4.7，4.14，4.18，4.21，4.27，5.4，5.14，5.20

本次课程课后作业（可选）：4.25，5.5，5.10

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

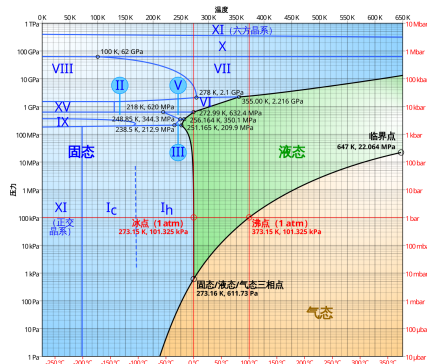
③ 第二部分

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  $P$ 、自由度  $F$ 、独立组分数  $C$  的概念、相律  $F = C - P + 2$
- 单组分系统相图的解析 ( $F \leq 2$ )
  - 二相线斜率的理解 (使用 Clapeyron 方程解读  $\Delta_{\beta}^{\alpha} H_m$  的符号)
  - 三相点的理解 (比如, 水的三相点温度为何是  $0.01^{\circ}\text{C}$ )

图 1: 水的三相图<sup>2</sup>

<sup>2</sup>[https://en.wikipedia.org/wiki/Phases\\_of\\_ice](https://en.wikipedia.org/wiki/Phases_of_ice)

## • 二组分理想液态混合物 ( $F \leq 3$ ) 的相图的解析

- 露点和泡点
- 杠杆规则:  $n_l d_l = n_g d_g$

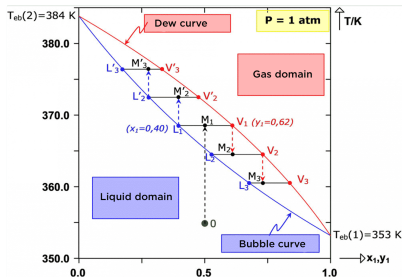


图 2: 苯—甲苯溶液于标准大气压下的相图<sup>3</sup>

- 恒沸物
- 生成化合物的二组分凝聚系统相图定性分析
- 二组分固态互溶系统液—固平衡相图

<sup>3</sup><https://speichim.com/en/techniques/main-principes-of-distillation>



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，还有大量不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。

- 第七章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
- 第十章介绍了常见的界面平衡及其定性定量分析：
  - 气——液、固——气、固——液三种常见界面的界面现象及其定性定量描述
  - 溶液内部的性质和界面现象的联系
- 第十一章讲述了动力学基础概念和规律：
  - 各种简单的级数反应的性质及计算
  - 基于多步基元反应推导总反应速率方程
- 第十二章专门介绍了胶体（亚稳定体系或非常规稳定）的基本内容：
  - 溶胶的制备和净化
  - 溶胶的多种物理化学性质
  - 高分子化合物溶液的性质

## 第七章的主要原理:

- Faraday 定律:  $Q = zF\xi$ , Faraday 常数  $F = N_A e = 96485.340 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 电迁移的概念, 离子迁移数  $t_B$  的概念

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

- 电导  $G$ 、电导率  $\kappa$  和 Ohm 定律

$$G = \kappa \frac{A_s}{l}$$

- 摩尔电导率  $\Lambda_m$ 、电导池常数  $K_{\text{cell}}$  的概念

$$K_{\text{cell}} \equiv \kappa R,$$
$$\Lambda_m(B) \equiv \frac{\kappa_B}{c_B}$$

- 极限摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty$  的定义和物理意义
- 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

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

- 弱电解质的解离度  $\alpha$  近似满足

$$\alpha = \frac{\Lambda_{\text{m}}}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}}$$

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

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

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

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

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

$$\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$$

- 原电池的书写规则和电解反应、电池反应的书写规则
- 电化学中的热力学量和电动势的关系

$$\Delta_r G_m = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -zFE,$$
$$\Delta_r S_m = - \left( \frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p,$$

其中,  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  称为原电池的温度系数

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

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

$E$  是强度量, 不随反应计量式的写法改变

- 电极反应的 Nernst 方程

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

- 液接电势的概念及消除办法 (盐桥)
- 分解电压、超电势和电极极化的概念

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

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

- 两类不同机理的电极极化
  - 浓差极化
  - 电化学极化

本次课程课堂作业（基础）：6.2，6.4，6.17，7.7，7.9，7.13，7.19

本次课程课后作业（可选）：6.1，6.5，6.8，6.18，7.5，7.22，7.26

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)  $\gamma$  的概念、物理意义和常见影响因素

$$\gamma \equiv \frac{\delta W_r'}{dA_s} = \left( \frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,p,n_B}$$

- 气——液界面现象: 弯曲液面的附加压力及其后果
  - Laplace 方程的适用前提和形式

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

取 2 对应纯液体, 若是液体膜由于内外都是气体则需叠加改为 4

- Kelvin 公式的适用前提和形式

$$RT \ln \frac{p_r}{p} dn = 8\pi\gamma dr,$$

$$dn = \pm \frac{4\pi r^2 \rho}{M} dr$$

$$RT \ln \frac{p_r}{p} = \pm \frac{2\gamma M}{\rho r} = \pm \frac{2\gamma V_m}{r}$$

取正对应凸液面, 取负对应凹液面

- 亚稳态的形成和消除方法

- 气——固表面现象

- 物理吸附和化学吸附的概念和形成原因
- 单分子层吸附理论的假设和 Langmuir 吸附等温方程

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

- 吸附过程的热力学

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{ads}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- 固——液界面的性质

- 接触角  $\theta$  的概念、Young 方程

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

- 润湿现象的分类，和接触角  $\theta$  的关系
- 溶液表面的吸附：Gibbs 吸附等温式给出了吸附量  $\Gamma$

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

- 表面活性剂的概念、基本结构、分类和临界胶束浓度 (CMC) 的概念

# 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

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \Leftrightarrow k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

- 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

本章后面教材主要就各种大类的反应的宏观性质进行了分别介绍，这里做定性的理解即可。

- 链反应（连锁反应）的基本概念和三个主要步骤
- 势能面、马鞍点
- 溶液中的动力学：屏蔽效应、溶剂影响、原盐效应
- 光化反应：初级过程和次级过程、光敏剂、猝灭、量子效率
- 催化反应：催化剂、催化作用

## 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——Einstein-Stokes 方程

$$D = \frac{RT}{6L\pi r\eta} = \frac{\bar{x}^2}{2t}$$

- Perrin 分布律

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

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{Mg}{RT} (h_2 - h_1)$$



- 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

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

等价于

$$\ln [\eta] = \ln K + \alpha \ln M_r$$

本次课程课堂作业（基础）：10.1, 10.3, 10.9, 11.10, 11.26, 11.42, 12.12

本次课程课后作业（可选）：10.2, 10.5, 10.16, 11.41, 11.44, 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。