

《物理化学》(2)课程教学说明

一. 课程基本信息

1. 开课学院：致远学院
2. 课程名称：《物理化学》 《Physical chemistry》
3. 学时/学分：80 学时/5 学分
4. 先修课程：无机化学、有机化学、高等数学、物理学等
5. 上课时间：周一 10: 00-11: 40; 周三 10: 00-11: 40;
周四 18: 00-19: 40
6. 上课地点：下院 301
7. 任课教师：黑恩成 heiec@ecust.edu.cn 韩璐 luhan@sjtu.edu.cn
8. 办公室及电话：13817075191
9. 助教：苗 琦 angelamiao@163.com
10. Office hour：周三 12: 00-13: 00 致远学院 516 室

二. 课程主要内容

第 1 章 物质的 pVT 关系和热性质(pVT Relations and Thermal Properties of Substances)
(10 学时)

主要内容：

- 系统的状态和状态函数
- 流体的状态图，气液相变和临界现象
- 包括流体相和固相的状态图和相图
- 范德华方程
- 普遍化计算和对应状态原理
- 维里方程
- 热力学第一定律
- 标准热容
- 标准相变焓
- 标准生成焓和标准燃烧焓
- 标准熵
- 热性质数据的来源

重点与难点：

物理化学的内容框架：三个层次，两大部分，三种方法。系统的状态和状态函数。状态函数的基本假定。流体的 pVT 状态图，超临界流体。波义耳温度。包括气液固三相的 pVT 状态图和相图。范德华方程及应用。对应状态原理。热力学第一定律的建立。体积功的定义、焓，热力学标准状态。

第 2 章 热力学定律和热力学基本方程(Laws and Fundamental Equations in Thermodynamics) (12 学时)

主要内容:

- 热力学第二定律
- 卡诺循环和卡诺定理
- 克劳修斯不等式和可逆性判据
- 熵与熵增原理
- 亥姆霍兹函数和吉布斯函数
- 热力学基本方程
- pVT 变化中热力学函数的变化
- 焦耳-汤姆逊效应
- 相变化中热力学函数的变化
- 热力学第三定律
- 化学反应中热力学函数的变化
- 过程的方向和限度
- 单元系统的相平衡, 克拉佩龙-克劳修斯方程
- 能量的有效利用

重点与难点:

热现象与力学现象的区别。可逆过程, 热力学第二定律的两种说法。卡诺循环和卡诺定理。克劳修斯不等式和可逆性判据。熵的本质、熵增原理、不可逆程度度量。亥姆霍兹函数和吉布斯函数以及它们作为可逆性判据的应用。热力学基本方程及由之提取的一些偏导数。一些过程中热力学函数的变化。焦耳实验、焦耳-汤姆逊效应。热力学第三定律、标准摩尔熵。克希霍夫方程。单元系统的相平衡, 克拉佩龙-克劳修斯方程的推导和应用。

第 3 章 多组分系统的热力学, 逸度和活度(Thermodynamics of Multi-component Systems, Fugacity and Activity) (9 学时)

主要内容:

- 偏摩尔量
- 化学势与热力学基本方程
- 平衡条件
- 相律
- 化学势与逸度
- 逸度和逸度因子的求取
- 拉乌尔定律和亨利定律
- 理想混合物和理想稀溶液
- 化学势与活度(1)
- 活度和活度因子的求取
- 化学势与活度(2)
- 混合性质与超额函数

重点与难点：

偏摩尔量与摩尔量的区别，集合公式，吉布斯—杜亥姆方程。多组分系统的热力学基本方程、化学势、平衡判据。相律及其推导，自由度。理想气体及其混合物中组分的化学势的表达式。实际气体、液体、固体及其混合物中组分的化学势的表达式。逸度和逸度因子的求取。稀溶液的两个定律：拉乌尔定律，亨利定律。惯例 I，惯例 II。活度与活度因子的求取、活度与气液平衡，不同惯例下活度因子的换算。渗透因子。

第 4 章 相平衡(Phase Equilibria) (12 学时)

主要内容：

- 两组分系统的气液平衡
- 两组分系统的气液液平衡
- 两组分系统的液固平衡
- 三组分系统的液液平衡
- 相平衡计算

重点与难点：

两组分理想混合物的恒温相图及特点、理想混合物的恒压相图、正偏差系统的恒温相图和恒压相图、最低恒沸点，最低恒沸混合物。负偏差系统的恒温相图和恒压相图。各类相图点、线、面的物理意义，相律的应用。杠杆规则，精馏。两组分系统的液液平衡相图，会熔点，会溶温度。两组分系统的气液液平衡相图、点线面的物理意义，各相区自由度的计算，过程在相图上的表达，两相数量的计算——杠杆规则的应用。部分互溶系统的精馏——两塔精馏流程；完全不互溶系统的气液液平衡的特点及其应用。两组分系统液固平衡相图的两种制作方法，冷却曲线。固相完全不互熔的两组分系统；固相完全不互熔且生成稳定化合物的系统；固相完全不互熔且生成不稳定化合物的系统；固相完全互熔或部分互熔的系统。相平衡计算的原理。

第 5 章 化学平衡(Chemical Equilibria) (8 学时)

主要内容：

- 标准平衡常数
- 气相化学反应
- 凝聚相化学反应
- 多相反应
- 化学反应的方向和限度，等温方程
- 同时平衡
- 温度对平衡常数的影响
- 由热性质数据计算平衡常数

重点与难点：

标准摩尔反应吉氏函数，标准平衡常数。各类反应的标准平衡常数及与实用平衡常数的关系；用平衡常数计算理论转化率。总压、配料比、惰性气体的加入对化学平衡的影响。化学反应的等温方程、化学反应的平衡判据。温度对化学平衡常数的影响，范特霍夫方程；用热性质数据计算平衡常数。

第 6 章 电解质溶液(Electrolyte Solutions) (6 学时)

主要内容：

- 电解质溶液的活度
- 电解质溶液活度的理论和半经验方法
- 电解质溶液活度的应用
- 电解质溶液的导电机理
- 离子的电迁移率和迁移数
- 电解质溶液的电导率
- 电导测定的其它应用

重点与难点：

电解质溶液中的组分及其活度、电解质作为整体的活度、平均离子活度。电解质溶液的离子互吸理论、离子氛、离子强度、德拜—休克尔极限公式。电解质溶液的导电机理，法拉第定律。离子的电迁移率和迁移数、迁移数的实验测定。

电解质溶液的电导率、摩尔电导率、无限稀释摩尔电导率、离子的摩尔电导率、离子独立运动定律。电导测定的其它应用：计算弱电解质的解离度和解离平衡常数、计算微溶盐的溶解度和溶度积、计算水的离子积。

第 7 章 电化学(Electrochemistry) (7 学时)

主要内容：

- 原电池的电动势和界面电势差
- 电化学系统的热力学
- 电池反应的电势和标准电势
- 电极反应的电势和标准电势
- 各种类型的电极和标准电池
- 电化学平衡计算
- 浓差电池和液接电势
- 应用举例

重点与难点：

电化学反应的特征、基本术语，吉布斯函数减小或增大的反应。原电池的书写惯例，原电池的电动势，界面电势差。电化学系统的热力学基本方程，电化学平衡。电池反应的电

势，电池反应的标准电势，电池反应的能斯特方程，电池反应的温度系数。标准氢电极，电极反应的标准电势，电极反应的电势，电极反应的能斯特方程，电池反应的电势与电极反应电势的关系。各种类型的电极：金属—金属离子电极，金属汞齐—金属离子电极，铂—非金属—非金属离子电极，氧化—还原电极，金属—微溶盐—微溶盐的负离子电极，离子选择性电极，标准电池。电化学平衡计算：电池反应电势和电极反应电势的计算，化学反应热力学函数和标准平衡常数的计算，水的离子积、微溶盐溶度积和配合物不稳定常数的计算，离子平均活度因子的计算。浓差电池和液接电势：电极浓差电池（气体电极浓差，汞齐电极浓差），溶液浓差电池，无液接电势的溶液浓差电势。电化学动力学：极化现象与超电势、应用举例。

讨论课、习题课：每周一次，每次 2 学时，共计 16 学时。

课程教学进度安排

	教学内容	教学形式	作业
第 1 周	绪论，物理化学内容框架；状态和状态函数；状态方程；有关状态函数的基本假定。流体的 pVT 状态图；气液相变；临界点；超临界流体；压缩因子。纯物质的相图及点线面的物理意义，亚稳平衡。	课堂授课及讨论	P53 1, 2 3, 4
第 2 周	范德华方程；内压和已占体积；范德华方程的应用；对比参数；对应状态原理；普遍化压缩因子图。热力学第一定律；体积功；热；热力学能；焓；热力学标准状态。摩尔定容热容；摩尔定压热容。标准摩尔相变焓及标准摩尔相变焓随温度的变化；标准摩尔反应焓，标准摩尔生成焓，标准摩尔燃烧焓；标准摩尔熵；热性质数据的来源。	课堂授课	P54 5, 7, 8, 10, 11, 12, 15
第 3 周	功与热的本质差别；可逆过程；热力学第二定律的克劳修斯说法和开尔文说法。卡诺循环和卡诺定理；卡诺循环的热温商；任意循环过程的热温商；克劳修斯不等式和可逆性判据。熵的定义；熵的本质；熵增原理；不可逆程度的度量。亥姆霍兹函数和吉布斯函数；恒温过程；恒温恒容过程；恒温恒压过程时克劳修斯不	课堂授课	P109 2, 3, 4

	等式和可逆性判据。		
第 4 周	热力学基本方程；麦克斯韦关系式；热力学图表。理想气体 pVT 变化中热力学函数的变化；焦耳实验；恒温过程；绝热过程；恒容过程与恒压过程；理想气体的恒温混合。非理想气体、液体、固体 pVT 变化中热力学函数的变化。焦耳-汤姆逊效应；焦耳-汤姆逊系数；转变曲线。	课堂授课	P109 5, 6, 7, 8, 9 , 12, 13, 14
第 5 周	可逆相变化与不可逆相变化中热力学函数的变化。热力学第三定律；能斯特热定理；普朗克假设；标准摩尔熵；化学反应中的热力学函数的变化。克希霍夫方程；平衡判据；单元系统的相平衡，克拉佩龙-克劳修斯方程；能量有效利用。	课堂授课	P110 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26
第 6 周	(2) 讲座：熵与能量。 多组分系统的热力学：偏摩尔量的定义与物理意义；偏摩尔量与摩尔量的区别；集合公式；吉布斯-杜亥姆方程；偏摩尔量的实验测定。多相多组分系统的热力学基本方程；化学势。	课堂授课	P147 1
第 7 周	平衡判据与平衡条件；相律及其推导；自由度定义；相律的应用。理想气体及其混合物中组分的化学势的表达式；实际气体、液体、固体及其混合物中组分的化学势的表达式；逸度的物理意义；逸度和逸度因子的求取；路易斯-兰德尔规则。；关于相律其他限制条件的讨论。拉乌尔定律；亨利定律。理想混合物；实际混合物；理想稀溶液。实际溶液中组分的化学势的表达式；惯例 I；惯例 II	课堂授课	P147 2, 3, 4 P148 5, 10, 11, 12
第 8 周	惯例III；惯例IV。活度与活度	(1) 课堂	P149

	因子的定义和求取；活度与气液平衡；活度与逸度；不同惯例间活度因子的换算。渗透因子。两组分系统的气液平衡：理想混合物的恒温相图和恒压相图；正偏差系统的恒温相图和恒压相图；最低恒沸点；最低恒沸混合物；负偏差系统的恒温相图和恒压相图。	授课； (2) 讲座 与讨论	15, 16, 17, 19
第 9 周	相图点、线、面的物理意义；相律的应用；杠杆规则；精馏。两组分系统的液液平衡相图。两组分系统的气液液平衡相图；过程在相图上的表达；杠杆规则及应用。部分互溶系统的精馏——两塔流程。	课堂授课	P192-193 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
第 10 周	完全不互溶系统的气液液平衡的特点及其应用。两组分系统的液固平衡相图：相图的两种制作方法，冷却曲线；最低共熔点；最低共熔混合物。固相完全不互溶的两组分系统；固相完全不互溶且生成稳定化合物的系统；固相完全不互溶且生成不稳定化合物的系统；固相完全互溶或部分互溶的系统；两组分系统的各类平衡相图的汇总。相平衡的热力学计算；三组分系统的液液平衡相图简介。	课堂授课	P193-194 9, 10, 11
第 11 周	标准平衡常数；标准摩尔反应吉氏函数。各类反应的标准平衡常数与实用平衡常数间的关系。应用平衡常数计算理论转化率；计算总压、配料比、惰性气体对平衡的影响。摩尔反应吉氏函数；亲和势；化学反应的等温方程；化学反应的平衡判据；温度对平衡常数的影响；范特霍夫方程；用热性质数据计算平衡常数。	(1) 课堂 授课 (2) 问题 研讨。	P219 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13
第 12 周	电解质溶液中各组分的活度；电解质作为整体的活度；平均离子活度；离子互吸理论。电	课堂授课	P664-665 2, 3, 4, 5, 7, 9

	解质溶液的导电机理；法拉第定律；电迁移率；离子迁移数；迁移数的实验测定。		11, 14, 15, 16, 17, 18
第 13 周	电导率；摩尔电导率；无限稀释摩尔电导率；离子的摩尔电导率；离子独立运动定律。电导测定的其它应用：计算弱电解质的解离度和解离平衡常数；计算微溶盐的溶解度和溶度积；计算水的离子积；简介电解质溶液传递性质的理论和半经验方法。		
第 14 周	电化学反应的特征；原电池的书写惯例；原电池的电动势；界面电势差。电化学系统的热力学基本方程；电化学势；电化学平衡；电池反应的电势；电池反应的标准电势；能斯特方程；电池反应的温度系数。标准氢电极；电极反应的标准电势；电极反应的电势；电极反应的能斯特方程；电池反应的电势与电极反应电势的关系。	课堂授课	P715-716 1, 2, 3, 4
第 15 周	(1) 电化学教学中的两个问题。 (2) 各种类型的电极和标准电池。	课堂授课	P716-717 5, 6, 7, 10, 11, 12
第 16 周	电池反应电势和电极反应电势的计算；化学反应热力学函数和标准平衡常数的计算；水的离子积、微溶盐溶度积和配合物不稳定常数的计算；离子平均活度因子的计算。电极浓差电池；溶液浓差电池；无液接电势的溶液浓差电势。极化现象；超电势；超电势的测定；活化超电势。	课堂授课	P717 14, 15, 16, 18, 19, 20

三. 课程考核方式及说明

40%为平时成绩（大作业等）

60%为考试成绩

四. 教材与参考书

胡英主编《物理化学》第六版

Peter Atkins et al. Atkins' Physical chemistry (7th edition)

刘国杰 黑恩成编著《物理化学导读》

刘国杰 黑恩成编著《物理化学理解 释疑 思考》