

Physical Chemistry

物理化学

主编 白同春

南京大学出版社

苏州大学材料与化学化工学部组织编写

物理化学

主编 白同春

编委 (按姓氏笔画排序)

王 勇 孙 如 孙东豪 杜玉扣

李淑瑾 张丽芬 杨 平 姚建林

徐敏敏 樊建芬

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 白同春主编. —南京: 南京大学出版社, 2015. 8

ISBN 978 - 7 - 305 - 15726 - 4

I. ①物… II. ①白… III. ①物理化学—高等学校—教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 188433 号

出版发行 南京大学出版社
社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093
出 版 人 金鑫荣

书 名 物理化学
主 编 白同春
责任编辑 贾 辉 吴 汀 编辑热线 025 - 83686531

照 排 南京理工大学资产经营有限公司
印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 25.75 字数 627 千
版 次 2015 年 8 月第 1 版 2015 年 8 月第 1 次印刷
ISBN 978 - 7 - 305 - 15726 - 4
定 价 52.00 元

网 址: <http://www.njupco.com>
官方微博: <http://weibo.com/njupco>
官方微信号: njupress
销售咨询热线: (025)83594756

* 版权所有, 侵权必究
* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

前 言

随着国家经济、科技、教育的快速发展，我国当前高等教育的特点也发生了变化，由传统的精英教育、专业教育向基础教育、素质教育转变，以提高全民文化基础、科学素质、培养创新性人才为教育的目标。于是，高校学生的来源、知识基础、对高等教育的要求、毕业生的个人发展等也都发生了很大的变化。为了适应新时期这些转变，更好地完成国家中长期发展的战略要求，一些传统专业基础课程的教学目标、内容及要求也需要做出相应的调整。注重基础、加强素质教育、鼓励创新、突出院校特色已成为教师对教改的广泛共识。《物理化学》就是一门处于这种状态的基础课程。

《物理化学》是化学、化工、应用化学、材料学、医学、药学、生物学、环境等以分子研究为基础的学科的专业基础课程。怎样使课程符合现阶段形势的发展和要求，是我们需要解决的问题，也是我们编写这本教材的目的。

为确保教学质量，推进教学改革，国家教学指导委员会曾对本科化学教学提出了一个教学基本内容。这个内容构成了本教材的基础知识范畴。在此基础上，本教材还力求在提高学生素质、更新教材内容、提倡使用现代计算机和网络技术、恰当处理好抽象的数学理论等方面有所增强，以适应更广泛的学习对象，有利于学生的发展。为此，本教材加强了物理化学中科学研究方法的特点和作用的介绍；增加和修改了一些新的教学内容：如非平衡态热力学简介、电化学进展、纳米系统热力学、多相催化作用及分子模拟等；对于抽象的物理化学理论及概念，也更新了传统的教学内容和方法。教师可根据具体的学生对象，选择介绍教材的内容。

本教材由苏州大学材料与化学化工学部组织编写。教材编写分工为：孙如（第1章），白同春（第2、5、7章），李淑瑾（第3、4章），杨平（第6、14章），姚建林、徐敏敏（第8、9、10章），王勇（第11、12章），杜玉扣（第13、15章），樊建芬（第16章）。白同春、姚建林组织协调书稿的设计、编写、试讲、审阅、修改和出版等工作；张丽芬、孙东豪、孙如、姚建林、白同春对书稿进行审阅和修改；白同春统稿。感谢“十二五”江苏省高等学校重点专业建设项目、苏州大学教改项目的支持。

我们深知，教材从编写、使用、修改到完善，需要经历一个很长的过程。国家在发展、科技在发展，教学改革就没有终止，我们面临的将是一个又一个新起点。我们希望在今后的教学实践中，不断听取意见，纠正错误和不足，认真修改并不断完善教材，努力使这本教材能紧跟时代前进的步伐。

编 者

目 录

| | |
|---------------------------------|----|
| 绪 论..... | 1 |
| 一、化学与物理化学 | 1 |
| 二、物理化学的研究内容和教学内容 | 1 |
| 三、如何学习物理化学 | 3 |
| 第 1 章 热力学第一定律..... | 4 |
| 1.1 气体的 p - V - T 性质..... | 4 |
| 1.1.1 理想气体 | 5 |
| 1.1.2 实际气体 | 7 |
| 1.2 热力学基本概念..... | 13 |
| 1.2.1 系统与环境..... | 14 |
| 1.2.2 状态、状态性质与状态函数 | 14 |
| 1.2.3 状态方程..... | 16 |
| 1.2.4 热力学平衡态..... | 16 |
| 1.2.5 过程与途径..... | 17 |
| 1.3 热力学第一定律..... | 17 |
| 1.3.1 热..... | 17 |
| 1.3.2 功..... | 18 |
| 1.3.3 可逆过程..... | 18 |
| 1.3.4 热功当量..... | 20 |
| 1.3.5 热力学能..... | 20 |
| 1.3.6 热力学第一定律..... | 21 |
| 1.4 焓和热容 | 22 |
| 1.4.1 等容热效应、等压热效应和焓 | 22 |
| 1.4.2 热容 | 23 |
| 1.4.3 热容与温度的关系 | 24 |
| 1.5 热力学第一定律的应用 | 25 |
| 1.5.1 热力学第一定律对理想气体的应用 | 25 |
| 1.5.2 热力学第一定律对实际气体的应用 | 33 |
| 1.5.3 热力学第一定律在相变化过程中的应用 | 35 |
| 1.6 热化学 | 37 |

| | |
|--|-----------|
| 1.6.1 反应进度 | 37 |
| 1.6.2 化学反应的热效应 | 38 |
| 1.6.3 热化学方程式 | 39 |
| 1.6.4 Hess 定律 | 39 |
| 1.6.5 标准摩尔生成焓 | 40 |
| 1.6.6 标准摩尔燃烧焓 | 40 |
| 1.6.7 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律 | 41 |
| 第 2 章 热力学第二定律 | 45 |
| 2.1 热力学第二定律的表述 | 45 |
| 2.1.1 热力学第二定律的经典表述 | 45 |
| 2.1.2 过程的方向性 | 46 |
| 2.1.3 后果不可消除原理 | 46 |
| 2.2 熵 | 47 |
| 2.2.1 卡诺定理 | 47 |
| 2.2.2 热温商 | 48 |
| 2.2.3 熵的定义 | 49 |
| 2.2.4 不可逆过程 | 49 |
| 2.2.5 熵增加原理 | 50 |
| 2.2.6 温-熵($T-S$)图 | 51 |
| 2.3 统计熵和规定熵 | 52 |
| 2.3.1 不可逆过程与分子运动的有序程度 | 52 |
| 2.3.2 熵和热力学概率——Boltzmann 公式 | 52 |
| 2.3.3 热力学第三定律和规定熵 | 53 |
| 2.3.4 熵和能量退降 | 53 |
| 2.4 热力学函数间的关系 | 54 |
| 2.4.1 Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能 | 54 |
| 2.4.2 热力学函数的关系 | 55 |
| 2.5 热力学函数的计算 | 59 |
| 2.5.1 等温物理变化过程 | 59 |
| 2.5.2 非等温物理变化过程 | 61 |
| 2.5.3 相变过程 | 62 |
| 2.5.4 应用 Gibbs-Helmholtz 方程求算不同温度下的 ΔG | 64 |
| 2.5.5 理想气体等温等压混合过程的熵变和 Gibbs 自由能变化 | 65 |
| 2.5.6 化学反应的熵变 | 66 |
| 第 3 章 多组分系统热力学 | 70 |
| 3.1 偏摩尔量 | 70 |

| | |
|------------------------|-----------|
| 3.1.1 多组分系统 | 70 |
| 3.1.2 偏摩尔量 | 71 |
| 3.1.3 偏摩尔量的性质 | 73 |
| 3.2 化学势 | 75 |
| 3.2.1 化学势的定义 | 75 |
| 3.2.2 化学势在相平衡和化学平衡中的应用 | 76 |
| 3.2.3 化学势与温度和压力的关系 | 77 |
| 3.3 气体混合物中各组分的化学势 | 78 |
| 3.3.1 理想气体的化学势 | 78 |
| 3.3.2 非理想气体的化学势 | 79 |
| 3.3.3 逸度和逸度系数的求取 | 80 |
| 3.4 Raoult 定律和理想液态混合物 | 81 |
| 3.4.1 Raoult 定律 | 81 |
| 3.4.2 理想液态混合物及其化学势 | 81 |
| 3.4.3 理想液态混合物的性质 | 82 |
| 3.5 Henry 定律和理想稀溶液 | 83 |
| 3.5.1 Henry 定律 | 83 |
| 3.5.2 理想稀溶液及其化学势 | 84 |
| 3.6 稀溶液的依数性 | 86 |
| 3.6.1 凝固点降低 | 86 |
| 3.6.2 沸点升高 | 88 |
| 3.6.3 渗透压 | 88 |
| 3.7 活度 | 89 |
| 3.7.1 活度的概念 | 90 |
| 3.7.2 非理想液态混合物的化学势 | 90 |
| 3.7.3 非理想稀溶液的化学势 | 90 |
| 3.7.4 活度的测定 | 93 |
| 3.7.5 过量函数 | 93 |
| 3.7.6 分配定律 | 94 |
| 第4章 化学平衡 | 99 |
| 4.1 化学反应的方向和限度 | 99 |
| 4.1.1 化学反应的方向和限度 | 99 |
| 4.1.2 气相化学反应等温方程式和平衡常数 | 100 |
| 4.1.3 液相化学反应等温方程式和平衡常数 | 101 |
| 4.1.4 非均相反应系统的化学平衡 | 102 |
| 4.2 影响化学平衡的因素 | 103 |
| 4.2.1 平衡常数与温度的关系 | 103 |

| | |
|-----------------------------------|------------|
| 4.2.2 平衡常数与压力的关系 | 105 |
| 4.2.3 同时平衡与反应耦合 | 105 |
| 4.3 平衡常数的计算和应用 | 107 |
| 4.3.1 热力学数据计算标准平衡常数 | 107 |
| 4.3.2 平衡常数的应用 | 108 |
| 第5章 相平衡与相图..... | 112 |
| 5.1 相律 | 112 |
| 5.2 单组分体系相平衡 | 114 |
| 5.2.1 单组分体系的相图 | 114 |
| 5.2.2 Clausius–Clapeyron 方程 | 115 |
| 5.3 二元系气–液平衡..... | 117 |
| 5.3.1 两组分理想溶液的气–液平衡 | 118 |
| 5.3.2 精馏原理 | 120 |
| 5.3.3 杠杆规则——相平衡体系的物料衡算 | 120 |
| 5.3.4 两组分非理想溶液的气–液平衡..... | 121 |
| 5.4 二元系液–液、气–液–液平衡 | 122 |
| 5.4.1 部分互溶双液系的液–液平衡 | 122 |
| 5.4.2 气–液–液平衡 | 123 |
| 5.5 二元系液–固相平衡..... | 125 |
| 5.5.1 固相完全不互溶二元系 | 125 |
| 5.5.2 固相完全互溶或部分互溶的体系 | 128 |
| 第6章 统计热力学基础..... | 133 |
| 6.1 引言 | 133 |
| 6.1.1 统计热力学的任务和方法 | 133 |
| 6.1.2 统计体系分类 | 133 |
| 6.1.3 Boltzmann 公式 | 134 |
| 6.1.4 统计热力学的基本假设 | 135 |
| 6.2 Boltzmann 统计 | 136 |
| 6.2.1 分布及微观状态数 | 136 |
| 6.2.2 定域体系任一分布的微观状态数 | 136 |
| 6.2.3 离域体系任一分布的微观状态数 | 138 |
| 6.2.4 微观状态的最概然分布 | 139 |
| 6.3 分子配分函数 | 141 |
| 6.3.1 分子配分函数析因子性质 | 142 |
| 6.3.2 平动配分函数 | 143 |
| 6.3.3 转动配分函数 | 144 |

| | |
|-----------------------------|------------|
| 6.3.4 振动配分函数 | 145 |
| 6.3.5 电子配分函数 | 146 |
| 6.3.6 核配分函数 | 147 |
| 6.4 分子配分函数与热力学函数的关系 | 147 |
| 6.5 统计热力学在物理化学中的应用 | 151 |
| 6.5.1 理想气体状态方程 | 151 |
| 6.5.2 晶体热容 | 151 |
| 6.5.3 由配分函数计算反应平衡常数 | 152 |
| 第7章 非平衡态热力学简介 | 159 |
| 7.1 非平衡态热力学 | 159 |
| 7.1.1 引言 | 159 |
| 7.1.2 局域平衡假设 | 160 |
| 7.1.3 熵流与熵产生 | 161 |
| 7.1.4 Onsager 倒易关系 | 163 |
| 7.1.5 三角循环反应 | 165 |
| 7.1.6 连续体系的熵产生 | 166 |
| 7.1.7 最小熵产生原理 | 167 |
| 7.1.8 线性响应理论 | 168 |
| 7.1.9 涨落-耗散定理 | 170 |
| 7.2 平衡相变和非平衡相变 | 171 |
| 7.2.1 平衡相变 | 172 |
| 7.2.2 非平衡相变 | 175 |
| 第8章 电解质溶液 | 180 |
| 8.1 电解质溶液的离子导电性质 | 181 |
| 8.1.1 电解质溶液导电机理 | 181 |
| 8.1.2 法拉第定律 | 182 |
| 8.1.3 离子的电迁移和迁移数 | 184 |
| 8.2 电解质溶液的电导及应用 | 187 |
| 8.2.1 电导、电导率及摩尔电导率 | 187 |
| 8.2.2 电导率及摩尔电导率与浓度的关系 | 188 |
| 8.2.3 电导测定的应用 | 190 |
| 8.3 电解质溶液理论 | 193 |
| 8.3.1 离子的活度及平均活度因子 | 194 |
| 8.3.2 离子强度 | 195 |
| 8.3.3 电解质溶液理论 | 195 |

| | |
|--------------------------|-----|
| 第 9 章 可逆电池电动势 | 202 |
| 9.1 可逆电池和可逆电极 | 202 |
| 9.1.1 可逆电池与不可逆电池 | 202 |
| 9.1.2 电池的表达方式 | 205 |
| 9.1.3 电池电动势的测定 | 206 |
| 9.1.4 韦斯顿标准电池 | 206 |
| 9.2 可逆电池热力学 | 207 |
| 9.2.1 能斯特方程 | 207 |
| 9.2.2 可逆电池电动势与热力学函数之间的关系 | 208 |
| 9.3 电极电势和电池电动势 | 210 |
| 9.3.1 相间电势差与电池电动势 | 210 |
| 9.3.2 标准氢电极及标准电极电势 | 212 |
| 9.3.3 浓差电池 | 213 |
| 9.4 电池电动势测定的应用 | 215 |
| 9.4.1 判断氧化还原反应方向 | 215 |
| 9.4.2 求化学反应平衡常数 | 216 |
| 9.4.3 求电解质的平均活度因子 | 217 |
| 9.4.4 测定溶液的 pH | 218 |
| 第 10 章 电极极化与界面电化学 | 224 |
| 10.1 不可逆电极过程 | 224 |
| 10.1.1 电极极化与超电势 | 224 |
| 10.1.2 分解电压与极化作用 | 225 |
| 10.1.3 氢超电势与塔菲尔公式 | 228 |
| 10.2 电解时电极上的竞争反应 | 228 |
| 10.2.1 金属的析出 | 228 |
| 10.2.2 金属离子的共同析出及分离 | 230 |
| 10.3 金属的电化学腐蚀 | 231 |
| 10.3.1 金属的电化学腐蚀 | 231 |
| 10.3.2 腐蚀电流 | 233 |
| 10.3.3 电化学腐蚀的防护 | 233 |
| 10.4 界面电化学 | 234 |
| 10.4.1 双电层理论简介 | 234 |
| 10.4.2 电毛细曲线和零电荷电位 | 236 |
| 10.4.3 双电层电容 | 237 |
| 10.4.4 液相传质与电子转移 | 238 |
| 10.4.5 电极/电解液界面研究中的谱学方法 | 239 |

| | |
|------------------------------|------------|
| 10.4.6 现代电化学简介 | 240 |
| 第 11 章 经典反应动力学 | 244 |
| 11.1 化学反应速率..... | 244 |
| 11.1.1 化学反应速率..... | 244 |
| 11.1.2 反应速率方程与反应级数..... | 245 |
| 11.1.3 基元反应与质量作用定律..... | 246 |
| 11.1.4 反应速率的测定..... | 247 |
| 11.2 具有简单级数的反应速率方程..... | 248 |
| 11.2.1 零级反应..... | 248 |
| 11.2.2 一级反应..... | 248 |
| 11.2.3 二级反应..... | 250 |
| 11.2.4 三级反应..... | 251 |
| 11.2.5 速率方程的确立..... | 253 |
| 11.3 温度对反应速率的影响..... | 256 |
| 11.4 典型复杂反应..... | 259 |
| 11.4.1 对峙反应..... | 259 |
| 11.4.2 平行反应 | 260 |
| 11.4.3 连续反应..... | 262 |
| 11.5 复杂反应机理与反应速率近似处理方法..... | 265 |
| 11.5.1 反应机理 | 265 |
| 11.5.2 反应速率的近似处理方法..... | 266 |
| 11.5.3 基元反应活化能与非基元反应活化能..... | 268 |
| 11.6 若干复杂体系的反应动力学..... | 270 |
| 11.6.1 链反应..... | 270 |
| 11.6.2 光化学反应..... | 275 |
| 11.6.3 均相催化与振荡反应..... | 280 |
| 第 12 章 反应动力学理论 | 290 |
| 12.1 碰撞理论..... | 290 |
| 12.1.1 气体分子的碰撞频率..... | 290 |
| 12.1.2 硬球碰撞模型..... | 293 |
| 12.1.3 碰撞理论与阿累尼乌斯方程的关系..... | 295 |
| 12.2 过渡态理论..... | 297 |
| 12.2.1 艾林方程..... | 297 |
| 12.2.2 过渡态理论的热力学处理..... | 299 |
| 12.3 势能面与分子碰撞的动力学行为..... | 302 |
| 12.3.1 势能面..... | 302 |

| | |
|-----------------------|------------|
| 12.4 溶剂对反应速率的影响 | 304 |
| 12.4.1 笼效应 | 305 |
| 12.4.2 液相反应机理 | 305 |
| 12.4.3 扩散控制反应 | 306 |
| 12.4.4 活化控制反应 | 307 |
| 第 13 章 界面物理化学 | 313 |
| 13.1 界面现象与界面热力学 | 313 |
| 13.1.1 表面能、表面张力 | 313 |
| 13.1.2 含界面系统的热力学基本方程 | 315 |
| 13.1.3 弯曲液体表面的界面现象 | 317 |
| 13.2 溶液的表面吸附 | 321 |
| 13.2.1 表面相和表面过剩量 | 321 |
| 13.2.2 Gibbs 等温吸附方程式 | 323 |
| 13.2.3 溶质在气液和液液界面上的吸附 | 324 |
| 13.3 液固界面现象 | 325 |
| 13.3.1 润湿现象的分类 | 325 |
| 13.3.2 接触角 | 326 |
| 13.3.3 润湿的判据 | 327 |
| 13.4 表面活性剂的分类及应用 | 327 |
| 13.4.1 表面活性剂的分类 | 328 |
| 13.4.2 胶束和临界胶束浓度 | 328 |
| 13.4.3 亲水-亲油平衡(HLB 值) | 328 |
| 13.4.4 表面活性剂的应用 | 329 |
| 13.5 固体表面上的气体吸附 | 332 |
| 13.5.1 吸附现象与吸附量 | 332 |
| 13.5.2 吸附等温线 | 333 |
| 13.5.3 气固吸附热效应 | 335 |
| 第 14 章 催化作用基础 | 340 |
| 14.1 催化剂的基本特征和组成 | 340 |
| 14.1.1 催化剂的基本特征 | 340 |
| 14.1.2 催化剂的组成 | 341 |
| 14.2 催化剂活性和选择性 | 341 |
| 14.2.1 催化剂活性的表示方法 | 341 |
| 14.2.2 催化剂选择性的表示方法 | 342 |
| 14.3 多相催化反应动力学 | 343 |
| 14.3.1 气-固催化反应历程 | 343 |

| | |
|-------------------------------|------------|
| 14.3.2 表面反应为控制步骤的动力学方程..... | 343 |
| 14.3.3 扩散作用的影响及排除..... | 347 |
| 第 15 章 胶体分散体系 | 352 |
| 15.1 胶体分散体系..... | 352 |
| 15.1.1 胶体分散体系..... | 352 |
| 15.1.2 胶团的结构..... | 353 |
| 15.2 溶胶的动力性质..... | 354 |
| 15.2.1 胶体粒子在液体中的扩散..... | 354 |
| 15.2.2 Brown 运动 | 355 |
| 15.2.3 分散相在重力场中的沉降..... | 356 |
| 15.2.4 在超离心力场中的沉降..... | 357 |
| 15.3 溶胶的光学性质..... | 359 |
| 15.3.1 光散射现象..... | 359 |
| 15.3.2 溶胶的光散射..... | 360 |
| 15.4 溶胶的电学性质..... | 361 |
| 15.4.1 电动现象..... | 361 |
| 15.4.2 胶团的双电层结构与双电层理论..... | 362 |
| 15.4.3 电动电势及其测定..... | 362 |
| 15.5 溶胶的稳定性与聚沉..... | 365 |
| 15.5.1 溶胶的稳定性..... | 365 |
| 15.5.2 溶胶的聚沉..... | 366 |
| 15.6 高分子溶液..... | 367 |
| 15.6.1 高分子物质的相对分子质量..... | 368 |
| 15.6.2 高分子溶液的黏度..... | 369 |
| 15.6.3 高分子溶液的渗透压..... | 370 |
| 15.6.4 唐南平衡..... | 371 |
| 15.6.5 高分子溶液的热力学性质..... | 373 |
| 15.7 微纳米体系热力学性质的尺度效应..... | 374 |
| 15.7.1 纳米尺度..... | 375 |
| 15.7.2 比表面积..... | 375 |
| 15.7.3 熔点降低 | 375 |
| 15.7.4 熔化焓和熔化熵..... | 377 |
| 第 16 章 分子动力学模拟简介 | 382 |
| 16.1 基本原理——牛顿方程..... | 382 |
| 16.2 Verlet 算法及其改进..... | 384 |
| 16.2.1 Verlet 算法..... | 384 |

| | |
|---------------------------|-----|
| 16.2.2 Leapfrog Verlet 算法 | 385 |
| 16.3 力场概述 | 386 |
| 16.4 初始条件的设定 | 387 |
| 16.5 积分步长的选取 | 387 |
| 16.6 非键相互作用与截断半径 | 388 |
| 16.7 周期性边界条件与最近影像约定 | 388 |
| 16.7.1 周期性边界条件 | 388 |
| 16.7.2 最近影像约定 | 389 |
| 16.8 系综及其控制方法 | 389 |
| 16.8.1 系综 | 389 |
| 16.8.2 体系温度的控制方法 | 391 |
| 16.8.3 体系压力的控制方法 | 391 |
| 16.9 分子动力学模拟应用 | 392 |
| 16.9.1 初始构型的优化及体系的平衡 | 392 |
| 16.9.2 势能、动能及总能量 | 393 |
| 16.9.3 温度和热容 | 393 |
| 16.9.4 压力 | 393 |
| 16.9.5 热量曲线和熔点 | 394 |
| 16.9.6 均方位移和扩散系数 | 394 |
| 16.9.7 径向分布函数 | 395 |
| 16.9.8 相关函数 | 395 |
| 16.9.9 自由能 | 396 |
| 16.9.10 分子动力学的局限与展望 | 397 |
| 参考文献 | 398 |

绪 论

一、化学与物理化学

化学是在原子、分子以及分子以上层次研究物质及其变化过程的学科，是一门以实验为基础的、富有创造性的中心学科。通过化肥、化纤、医药、材料的研制和生产、能源及资源的合理开发与高效利用等为人类解决生存和发展问题做出巨大贡献，在取得诸多具有里程碑意义成就的同时，化学已经发展成为人们认识世界、改造世界、保护世界的主要方法、手段，以及现代化社会和科学进步的重要支撑。

自然界的所有的物质都是由大量原子和分子构成的，化学变化表面上千变万化，但本质上都是原子、分子或原子团之间的分离和重新组合。在物质的运动和变化过程中，伴随着热、功、电、光和磁场等物理现象，引起相应物理量的变化。而温度、压力、电能、光能、磁场和催化剂等因素也有可能引发化学变化或影响化学变化的进行。所以，化学变化与物理性质是密切相关的。物理化学就是从化学现象与物理现象之间的联系着手，用物理学的理论和实验方法来研究化学体系中物质的结构和基本规律的学科。

化学是一门实验学科，而实验的结果是离散的，是多因素综合影响的结果。物理化学的一项重要任务就是将离散的实验结果进行定量关联，从而建立有关化学过程的理论和物理量之间的定量联系。物理化学为其它化学分支学科的发展提供了系统的理论和方法论基础，使化学不再是一门纯粹的实验学科。物理化学具有很强的理论性，也被称之为理论化学。实验、数学和计算方法是物理化学研究的重要工具。

二、物理化学的研究内容和教学内容

最早使用“物理化学”这一术语的是俄国科学家罗蒙诺索夫。1887年，德国科学家 W. Ostwald 和荷兰科学家 J. H. van't Hoff 创办的《物理化学杂志》创刊，标志着物理化学的诞生。纵观此后一个多世纪，这门学科经历了从宏观到微观，从平衡态到非平衡态，从体相到表相，从理论到应用的巨大变化，迄今已形成了内容丰富，包含多个分支的学科。物理化学在化学热力学、化学反应动力学、结构化学、电化学、胶体与界面化学、催化化学等领域取得了重要的进展。物理化学课程是展现这些领域的基本知识和基础内容的一门课程。

物理化学课程是从丰富的物理化学研究内容中抽出几个基本问题来构成的，可以将之概括为三个基本关系：

(1) 化学反应的方向与限度的关系：一个化学变化在指定的条件下能否朝着预定的方向进行？如果能够进行，它将达到什么限度？外界条件如温度、压力和浓度等对反应有什么影响？在变化过程中伴随着什么能量变化？等等，这些无疑是化学工作者十分关心的问题。这类问题属于化学热力学包括统计热力学的研究范畴。

(2) 反应速率与反应机理的关系:一个化学反应的速率究竟有多大? 反应条件如何影响反应速率? 反应经历的具体途径和反应速率的规律性是什么? 怎样才能抑制副反应,使反应按照人们需要的方向进行? ……这一类问题属于化学反应动力学的研究范畴。

(3) 物质结构与性质的关系:物质的性质本质上是由其微观结构和分子间的相互作用决定的。对化学键、分子结构、晶体结构的研究是物理化学的另一方面基本内容,是属于量子化学和结构化学的研究范畴。

化学热力学,化学反应动力学和物质结构的理论是物理化学基础理论体系的三大支柱。

分子结构和化学键等物质结构的理论,研究的是物质的微观性质,它符合量子力学描述的规律。而化学热力学和经典的化学反应动力学研究的是由大量微观粒子(10^{23} 个)组成的宏观体系的性质,其行为符合经典力学描述的规律。而联系微观和宏观体系的桥梁是统计力学。这是一门从分子的微观结构出发,通过解析分子的运动和相互作用,利用求微观量的统计平均值的方法计算系统宏观性质的科学,是物理化学的一个重要组成部分。

物理化学还包括界面与胶体化学、电化学、催化化学等,它们是物理化学基础理论的外延和扩展。平衡、速率、结构和分子间作用的概念贯穿于它们的研究之中。

传统的物理化学讨论的体系都是经过抽象化和理想化处理的,使之达到能够用解析方法处理,其中最著名的实例就是理想气体。理想化能够提供体系基本特点的图像,使得思路清晰,精度得以不断提高,了解得以不断深入。但是,实际体系并不是理想化的,并不是都能够用解析法处理的。所以,物理化学知识体系有许多的研究方法和近似方法,如:状态函数法、变量变换法、参考状态法、校正系数法、稳态近似法、平衡近似法、速率决定步骤法、统计平均法、极值法等等。掌握这些方法不仅对于物理化学的学习和研究有很大的帮助,还对于我们形成正确的自然观和解决实际问题的思维方式有很大帮助。

物理化学研究的体系是由大量分子组成的,这是一个包含复杂的分子间相互作用的体系。要解析其中的分子运动规律,用统计力学方法求其宏观性质,不仅需要完整地认识分子间相互作用,还需要进行大量的、甚至多到无法完成的数学演算和数值计算。于是,当数值解析和模拟法更能够接近真实体系时,计算机便成为解决物理化学问题的有效工具和方法。所以,利用计算机进行计算、作图、模拟已经和物理化学的学习、研究密不可分,成为物理化学的一个重要部分。事实上,当今物理化学的研究论文,相当一部分是关于计算机分子模拟工作的报道。今天,在每位学生的书桌上都可以看到计算机,网络也覆盖了课堂内外,他们会使物理化学的研究和教学进入一个新的境界,物理化学课程应该以积极的态度反映它对物理化学研究带来的变化,欢迎新的认知途径对物理化学教学引入的变革。

我们生活在一个复杂的世界,可以在其中找到决定性的、可逆性的现象;也可以发现随机性的、不可逆性的现象。我们所处的自然界是各种对抗过程间的复杂平衡造就的。我们应当认识到,传统课程中讲授的化学热力学涉及的几乎都是平衡态体系,而平衡态热力学有很大的局限性。化学中遇到的实际体系并不是真正的平衡态,生物细胞一类靠输出输入流来维持稳态的体系也都是远离平衡的,自然界也不是一个严格的平衡态体系。所以,我们更应该注意我们所学的各种理论及方法的适用范围和局限性,注意推动科学发展的方向。

非平衡态体系的过程方向和限度问题属于非平衡态热力学的研究范畴。对于这方面基本知识和概念的了解,有助于我们更正确地认识自然和客观存在的世界,认识化学反应的真

谛,解决人类生存和发展所遇到的问题。

我们的时代是以多种概念和方法的相互冲击与汇合为特征的时代,这些概念和方法在经历了过去完全隔离的道路以后突然间彼此遭遇在一起,产生了蔚为壮观的进展。我们期望在给予学生传授基础知识的同时,尽可能多地介绍这些进展。

本教材的内容包含:热力学基本原理,热力学在多组分、相平衡、化学平衡系统中的应用,统计热力学基础,非平衡态热力学简介,电化学,化学反应动力学,界面物理化学,催化作用基础,胶体分散体系物理化学,与分子模拟简介。

结构化学是物理化学的重要组成部分,其内容另设结构化学课程讲授。物理化学也是一门实验学科,有关内容纳入物理化学实验课程中。

三、如何学习物理化学

物理化学是研究物质性质及其变化规律的基础理论课程,通过课程的学习,要培养一种能用物理化学的观点和方法来看待和分析化学反应和日常生活中与化学有关问题的能力。

物理化学的特点是理论性强,概念抽象,数学关系多而且复杂,逻辑推理性较强。学习时要注意各类函数及公式的逻辑关系,物理含义,适用条件。注重基础理论、基本概念,掌握和运用基本的数学关系是学好物理化学的首要学习方法。

物理化学的许多研究内容来源于化学过程中所遇到的实际问题。在学习过程中注重了解和掌握物理化学研究问题、分析问题、解决问题的方法和过程,有助于培养学生的科学素养、逻辑推理能力和创新能力。

习题是培养独立思考问题和解决问题能力的重要环节之一。习题可以帮助弄清和加深概念,巩固知识并加以运用。习题不要只局限于做,还要多思考,一道习题用了哪些概念和公式,解决了什么问题。通过一道习题,掌握一类习题的处理方法,起到举一反三的作用。

每个人要逐步建立一套适合于自己的学习方法,学会总结,学会看参考书。学会从网络获取知识和数据。一本教材的内容是有限的,课堂讲授的内容也是有限的,在目前知识不断快速更新的时代,网络信息弥散于我们生活的方方面面的时代,只有学会自己获取知识,获取数据,提高自学能力,拓宽和延伸在学校所学的知识,才能跟上时代发展步伐。

计算机已经是每个学生的学习工具了,利用计算软件进行数值计算、作图、做理论验证和分析、处理实验数据、做模拟,利用互联网查找文献、数据、获取新的知识和进展、对科学问题展开讨论并寻求解决方案,也是物理化学课程的学习要求。从对基础知识的计算处理做起,逐步扩大计算的范围,扩大计算机的应用模式,必将提高我们解决问题的速度和能力,也将改变我们解决问题的方式。