

高等学校教材

彭笑刚

物理化学讲义



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

彭笑刚

物理化学讲义



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是高等学校理工科物理化学基础课程教材,由浙江大学彭笑刚教授所著。全书从量子化学基础出发,通过统计热力学过渡到宏观物理化学理论框架,突出了溶液在化学中的地位,并在此基础上将化学动力学统一到热力学理论中,以新体系、新角度、新内容全面梳理物理化学的知识结构。本教材兼顾经典理论与学科的新发展,并试图展现物理化学各个分支的统一性。

全书分上、中、下三篇,共十五章。上篇为基本理论,包括单个分子的能级结构、从单分子到多分子、从分子性质到宏观可观测量、热力学概论与热力学第一定律、热力学第二定律、热力学基本方程,共六章。中篇为宏观物质的性质,包括纯物质的相态、溶液的形成与基本性质、溶液与多相混合物、表面与胶体(1)、表面与胶体(2),共五章。下篇为化学变化,包括化学平衡、非平衡态热力学与输运过程、局域平衡态与理论动力学、实验化学动力学,共四章。

本书可作为高等学校理工科本科(特别是化学、材料、高分子等专业)物理化学课程教材,也可供相关专业研究生、科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学讲义 / 彭笑刚著. — 北京: 高等教育出版社, 2012.10

ISBN 978-7-04-035545-1

I. ①物… II. ①彭… 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(2012)第162334号

策划编辑	沈晚晴	责任编辑	沈晚晴	封面设计	杨立新	版式设计	马敬茹
插图绘制	尹莉	责任校对	刘春萍	责任印制	朱学忠		

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社址	北京市西城区德外大街4号	网 址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印 刷	涿州市星河印刷有限公司	网上订购	http://www.landraco.com
开 本	889mm×1194mm 1/16		http://www.landraco.com.cn
印 张	43.75		
字 数	1420千字	版 次	2012年10月第1版
插 页	1	印 次	2012年10月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	99.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 35545-00

出版自序

——兼答大学青年教师

回国已经三载，不少人问我回国感觉如何。我会说“比我原来想象的要好些”。这是实情。这不，原以为难以正式出版的《物理化学讲义》要正式出版了。而且是在不止一家出版社希望出版该书的情况下，由中国高等教育界认可的高等教育出版社出版。

刚刚从美国回来的时候，好些国内大学教师告诉我：“现在的学生啊，唉，越来越不爱学习了”；“好的学生只是关心分数，差的学生甚至都不在乎分数”；“上课不点名，一大部分学生可能都不会来了”；“90后的学生比起80后差，而80后与我们改革开放后的第一代大学生——也就是所谓的60后和早期的70后——是没法比的”。国外的同仁们，则普遍对国内的学术环境、大学氛围持怀疑的、甚至是负面的态度。虽然我对这些说法有所怀疑，但心里难免有些不安。

以我三年的零距离观察、两年的教学实践，我想说，我们的大学 and 我们的学生确实是有各式各样的问题，但事情绝不像我听到的那样不堪。其实，在我们的大学里，有相当一部分教师真心想把中国的大学办好；我们的学生不是不愿意学习，而是他们有了更多一些的怀疑精神，似乎有了一些尽管懵懵懂懂、但却十分可贵的自我意识。

中国大学发轫之时，朗读四书五经的声势经历2000年积累如大海涛声般澎湃。我以为，尽管还有些形似而神离，但中国的大学在100年里能够达到今天的水平应该是不太坏的。关于我们的学生，从科学精神和现代大学教育宗旨来看，我认为，我们的大学生可能不是变得不太好了，而是恰恰相反，变得好了起来。这是因为，怀疑精神和独立思想是科学精神的核心部分。

给他们些时间，给他们些空间，给他们看些先进国家大哲先贤在科学路上找到的光明，中国的明天也许会有更大的奇迹发生。

因此，我以为这本书还算应景。算是给我们这些“老人家们”有点沉闷的教书匠氛围里丢的一块石头，也算是给后生们寻求“独立之灵魂、自由之思想”路上相伴的进行曲。

* * * * *

是的，中国大学有许许多多的问题。在所有这些问题中，我以为首先是大学教授的问题，而不是学生的问题。难以想象，如果一个大学的教授们是一流的，他们培养的学生会不堪言状。

大学教授是一个大学的“铁打营盘”，而学生则是象牙塔里“流水的兵”。

我们的大学教授对自己的身份定位（identity）极为模糊，对于自己在现代专业社会中的职业特征不甚了了。2012年6月，受教育部全国高校教师网络培训中心的邀请，参与过一个面向大学青年教师的网络培训。青年教师一方面普遍对自己作为大学教师的胜任力感到怀疑，另一方面对于如何提高自己的授业能力感到迷茫。

一谈起合格的教师，我们好些人就会想起老祖宗传承下来的教师经：“为人师表、行为世范”。我想问一下，有这个必要吗？可能吗？这是教师的第一准则吗？

现代人类社会的发展趋势——应该是一个合情合理的趋势——是专业化。在现代专业化社会中，大学教授只是多种职业中的一种。一方面，现代社会并不承认“万般皆下品，唯有读书高”；另一方面，一个相对成熟的现代社会——或者专业化的社会——迟早要打破“学而优则仕”的局面。于是，大学教授真正要做的，是完成社会对该职业所设定的任务，没有必要故作优良，更没有必要假装清高。

大学教授与现代社会所有的教育者一样，我们的任务是给下一代讲一讲我们所认识的人生、我们自以为是的真理。当然也应该告诉后生们我们的迷惑、我们的无知。假装什么都懂是行不通的、也是违背人生正道的。哪怕是从教学效果看，坑蒙拐骗的教育经实际上也是蒙不住学生的。正如托尔斯泰所指出的，由于还没有过度地浸淫于俗世，孩子们的美丽心灵可能具有辨别真伪的非凡能力。而且，一旦感到了教育者实质上在做坑蒙拐骗的勾当，所谓正面教育的所有努力都会瓦解为东流水，甚至转化为负面的效果。

因此，我认为，教育者的职业定位应该是给年轻的学生们提供一套套的参照系。美妙的、正面的，是给后生们追求幸福快乐人生的鼓励；失败的、痛苦的，是给他们的警醒。

至于“道德楷模”的功能，是不应该由我们大学教授以及其他层面的教育者来承担的。在这个方面，我认可一个“合格公民”的基本标准，而不相信教育者应该是“完人”。也许，有人会想这样不大好，因为，我们这些不怎么完美的教育者教育出来的学生也好不到哪里去。但我要说，如果我们能够让绝大部分学生成为一个个“合格公民”，那么，我们的教育应该是非常成功的了。

其实，社会的楷模并不是一个大学教授按照某种标准能够做出来的、更不是硬装出来的。那些自封的“成功人士”大约也是不在此列的。真正活在老百姓心中的楷模是时代的英雄豪杰、是人类在给定时期的领袖。他们，必得给人们带来光明、带来希望，有时不得不用自己的生命与灵魂来为人类杀出一条血路。他们，会产生于各种职业里，在教育者中并不见得比例就会高一些。相反，因为教师职业远离日常生活，产生公众认可的英雄的机会可能相对更少一些。这个事实也告诉我们，我们——大学教师——不应把成为“明星”和“显贵”作为自己的职业目标。

放下“为人师表、行为世范”的社会包袱吧！取而代之，让我们争取做一个符合“职业标准”的大学教授、一个合格的公民。我说要争取做到，是因为，如果扪心自问，我们这个群体的相当一部分人会认为自己离这个标准还颇有距离。

很遗憾，我没有速成的灵丹妙药，这本讲义不是救命仙丹。我也不大相信这个世上谁有这样的仙术。我更不相信靠“政策”、靠机制、靠培训就会自动制造出来合格的大学教授。我以为富有个性的教授只能靠自己教育自己。办法是把自己投入到工作中，不断地探索、实践、借鉴、体会、总结、提高。这本讲义的一个目的，是给大家展示我自己探索这条路的一些心得。希望这些心得不只是对于学生们有些参考价值，而且对于年轻的大学教师也能提供些许启示。

* * * * *

尽管这是第一次正式出版，但这是本书的第三版。前面两版，只是用作浙江大学化学专业的物理化学教材。浙江大学的学制是三个短学期（相当于1.5个正常学期）的物理化学课。而本书的第一版，是一边

讲授一边完成的。也就是说，浙江大学2008级化学专业的同学得到了上、中、下三本物理化学教材。虽然第二版决定装订为一本，但觉得分为三册的做法颇为可取，在一定程度上反映了现代物理化学学科的结构。于是，三册合并为一本但还是保持了三册的结构。

因为同样原因，读者现在看到的正式出版的书还是分为三部分。按照高等教育出版社的意见，一本书分为三册似乎不妥，分为三篇（上篇、中篇和下篇）更合适。觉得有道理，照做。

* * * * *

我以为，科学意味着不断探索。我们可以不断接近科学真理，但我们谁也不拥有真理。昨天的大哲先贤们不拥有真理，今天的大牌学者们也不拥有真理，明天的科学先驱们也同样不能自称“因为我拥有真理，所以我是权威”。为此，本书写作的一个基本出发点就是想打破“不求有功但求无过”的中庸之道。这导致了本书带有明显的探索与开放味道，也希望读者以探索的眼光来读这本书。

关于如何利用本书进行教学，提几点也许是过于美好的想法，供参考。

首先，这本教材可能会对教师带来一些挑战，尤其是对那些“精通”传统物理化学体系的教师。因为该书的系统不传统、相比于国内外同类教材新内容颇多，所以，一个熟练的教师可能不得不放弃过去多年积累的讲授内容和思路，而必须另起炉灶。不过，如果一个教师能够判断这本教材的某些思想不及传统教材、或者不及自己的思路，那么，我会鼓励他（她）按照自己的理解来讲。如果真的能够带来一个师生共同批判本书、相互辩论的局面，我觉得这本书就有积极意义。

其次，本书的附录没有收录足够的实验数据。这并不是说数据不重要。相反，科学实验数据对于任一门学科都是十分重要的。之所以造成了现在这个局面，一方面是因为我没有想明白如何取舍，另一方面，是因为现在电子版的科学数据颇为普及。例如，*CRC Handbook of Chemistry and Physics*就颇为常见。

最后，因为是探索性的、开放式的，所以，教师可以根据专业、课时、程度的不同对这本教材任意取舍。如果这本书能够给每个物理化学老师提供一个契机和一个蓝本、使他们以此为基础演绎出来一套有自己个性特色的物理化学教学系统，那我们中国的大学就会在可以预见的将来成为世界上实力雄厚的化学家的摇篮。

彭笑刚

2012年7月于杭州

写给年轻科学人

（代序）

科学教科书的任务，是总结现在这一代人获得的——包括从前人那里继承过来的、这一代所创造和融会贯通的——科学智慧，加以熔炼，使之成为年轻一代能领会的系统化的基础知识、探索科学之路上的参照系。

科学不相信今不如昔、绝不迷信权威。相反，科学随时准备放弃现存体系而接受经过严格检验的、更加广博精深的新体系。显然，厚古薄今、崇尚圣人的东方文化与科学精神相距甚远。因此，为中国的年轻人写科学基础课教材，弘扬科学精神似乎是责无旁贷的。如果不从根本上改变一个年轻人精神世界的传统文化定势、基于日常经验的直感思维，那么，这位年轻人只能在科学殿堂的门口徘徊。

按照科学教科书的任务和目的来写一本书不是易事，不但需要学识更需要勇气。我胆敢来做这件难事情，一半因为生性本是一介狂徒，一半因为机缘巧合。如果问我书成之日，是不是意味着诞生了一本大家认可的好教材？如果不能得到公认怎么办？这些我其实都没有答案，现时也无法寻找到答案。

但是，我确实在努力寻找。不过，这两三年里我所努力寻找的，是如何尽力看清楚我自认为与现存科学智慧相一致的物理化学图像，并把它尽可能仔细、系统地用中文描述出来，以供你——中国新一代科学人——作为科学路上的一个路标。

作为下一代人科学路上的参照系，基础教科书一般不求囊括最新的科学进展，而更强调系统性、准确性、普遍性。但这并不是说教科书不求新，相比于前一代人，我们这一代对学科来龙去脉的智慧总会有所体会。因此，尽管我决不是对化学了如指掌，但既然写教科书，还是决定在指点学科来龙去脉方面作些尝试。会不会有偏颇？肯定难免。有幸的是，科学从不强求绝对正确，也不承认绝对正确，因此，教科书不能怕错，不该墨守成规，只要能成为年轻人进一步探求科学奥秘的垫脚石就好。

年轻人，踏着你们父辈的肩膀往上努力攀登！

这是科学的正道，是中国的希望，也是人类的将来之所在。

彭笑刚

2010年8月

物理化学量表

A	亥姆霍兹自由能	T	热力学温度（热力学温标，绝对温标）
$\mathcal{A}$	光密度	t	时间
C	热容；组分数	t°	特征时间
C_p	等压热容	t_F	华氏温标
CV	等容热容	t_N	牛顿温标
c	光速；物质的量浓度	t_r	兰金温标
D	扩散系数	U	内能（热力学能）
d	核间距；粒子尺度	u	迁移率
E	能量；电池电势	V	体积；势能
E_k	动能	ν	反应速率
$\mathcal{E}$	电极电势	v	速度
F	力；法拉第常数；相自由度	ν	振动量子数
f	通量	W	权重；微观结构数
ϕ	配分函数	w	功
G	吉布斯自由能	α	对称因子；活度
g	重力加速度；简并度	α'	极化率
H	焓；磁场强度	Λ_B	强度性质B的热力学梯度
h	普朗克常量；高度	Λ_μ	化学势梯度
I	转动惯量；电流强度	Λ_χ	浓度梯度
J	转动量子数；电流密度	Γ_V	体积比热容
K	平衡常数	γ	活度系数；逸度系数
K_γ	活度系数常数	δ	电荷量
$K_{\text{分配}}$	分配系数	η	热机效率；宏观黏度
k	玻耳兹曼常数	ε	能量；摩尔吸收系数
k_Q	热导率	θ	表面覆盖度
$k_{\text{电导}}$	电导率	λ	波长
ℓ	反应速率常数	κ	介电常数
M	磁化率	μ	化学势
m	质量	ν	频率；反应计量系数
N_A	阿伏加德罗常数	ξ	反应进度；逸度
N	粒子数	ρ	密度
n	平动量子数；物质的量	σ	表面势，比表面吉布斯自由能
$n_{\text{溶液}}$	溶液折射率	Σ	电场强度
P	压强	τ	摩尔分数（气体混合物）
p	相数	$\tau_{\text{平衡}}$	化学平衡时间常数
ρ	概率	Φ	偶极矩
Q	热能；电量	ϕ	分子黏度
q	热	χ	摩尔分数（溶液），热力学浓度
R	摩尔气体常数	Ω	活度积
S	熵		

目 录

绪论 物理化学导言..... 1	2. 物理化学的研究领域..... 3
1. 化学在现代科学中的中心地位..... 1	3. 物理化学教程构成的基本思路..... 4

上篇 基本理论

第一章 单个分子的能级结构..... 9	第二章 从单分子到多分子..... 33
1. 本章提要..... 9	1. 本章提要..... 33
2. 原子、分子图像的一般描述..... 10	2. 统计热力学基本思想..... 34
2.1 原子、离子、分子..... 10	2.1 统计热力学的起源..... 34
2.2 化学键..... 10	2.2 统计热力学基本模型..... 35
3. 一个分子拥有的能量..... 12	2.2.1 宏观平衡态的单一性与微观量子结构的多样性..... 35
3.1 与化学过程相关的能量..... 12	2.2.2 微观结构变换与分子相互作用的实验验证..... 36
3.2 平动能级(箱中粒子的平动)..... 12	2.3 统计热力学基本假定..... 38
3.3 转动能级、振动能级与分子光谱简介..... 15	3. 宏观系统给定状态权重的计算..... 39
3.3.1 转动自由度与振动自由度..... 16	3.1 权重与概率..... 39
3.3.2 分子转动能级..... 17	3.2 权重的计算..... 40
3.3.3 分子振动能级..... 17	3.2.1 排列组合复习..... 40
3.3.4 光谱学简介与红外光谱..... 19	3.2.2 合金单晶中一个给定宏观状态的微观结构数..... 41
3.4 分子的电子能级和波函数..... 22	4. 最可几宏观状态和熵..... 43
4. 分子各种运动的独立性和耦合性..... 24	4.1 最可几分布和最可几宏观状态..... 43
4.1 分子运动的独立性和能量叠加..... 24	4.2 熵..... 46
4.1.1 分子运动的独立性..... 24	4.2.1 熵的统计热力学定义..... 46
4.1.2 分子各种能量的叠加..... 25	4.2.2 熵增加原理..... 48
4.2 分子运动的耦合性..... 27	5. 温度..... 49
4.2.1 分子运动耦合性的重要意义..... 27	5.1 等容等物质的量条件下系统熵与能量的关系..... 49
4.2.2 单个分子激发态能量耗散过程与运动耦合..... 27	5.2 温度的定义..... 51
4.2.3 分子的能量累积与运动耦合..... 30	
习题..... 32	

6. 玻耳兹曼分布	53	4.2 量子统计与经典统计	99
6.1 玻耳兹曼因子	53	4.3 系综统计	99
6.2 玻耳兹曼分布	55	习题	100
6.3 配分函数简述	57		
7. 浓度的统计热力学基础及浓度定律	57	第四章 热力学概论与热力学第一定律	103
7.1 分子在容器中的分布与浓度概念的合理性	58	1. 本章提要	103
7.1.1 气体中分子的分布	58	2. 热力学概论	104
7.1.2 液体中分子的分布	59	2.1 热力学的普适性与能量概念的建立	104
7.1.3 溶液中溶质分子的分布和浓度	60	2.1.1 热力学起源	104
7.2 非均匀外势场对浓度的影响	61	2.1.2 用能量标示相互作用的独特意义	106
7.2.1 重力势场对浓度的影响	61	2.2 热力学方法的特殊性	108
7.2.2 离心力场与离心机原理	63	3. 热能、温度及热力学第零定律	109
7.3 浓度定律	64	3.1 热能 (Q) 与热 (q)	109
7.3.1 浓度定律	64	3.2 温度	111
*7.3.2 浓度定律与浮力定律	65	3.2.1 温度的定义	111
习题	67	3.2.2 温度与热能的关系	113
		3.2.3 温度的标度	114
第三章 从分子性质到宏观可观测量	70	3.3 热力学第零定律与温度测量	115
1. 本章提要	70	3.4 “温度、热能、热”小结	117
2. 不同能量形式的分子配分函数	71	4. 热力学第一定律	118
2.1 分子运动独立性与配分函数乘积性	71	4.1 热力学第一定律	118
2.2 分子平动配分函数	72	4.1.1 热力学第一定律的数学形式	118
2.3 分子转动配分函数	76	4.1.2 热和功的区别：宏观与微观	119
2.4 分子振动配分函数	78	*4.1.3 光吸收是做功还是传热	122
2.5 分子的电子配分函数	80	4.2 热力学第一定律的先决条件	123
2.6 分子总配分函数	81	4.3 功的计算	124
3. 分子配分函数与宏观可观测量	81	4.3.1 功的一般计算公式，机械功与非机械功	124
3.1 系统总能量（内能）与热能	81	4.3.2 定容过程的功	125
3.1.1 配分函数与系统平衡态的能量	81	4.3.3 等（外）压过程的功	126
3.1.2 热能	83	4.3.4 可逆功	127
3.1.3 不同类型微观能量形式对热能的贡献	85	4.3.5 $P_{\text{外}}-V$ 图与功	130
3.2 能量最低原理的统计热力学基础	88	4.3.6 理想气体可逆功	130
3.2.1 能量最低原理的局限性	88	5. 热计算：热容和焓	132
3.2.2 “ kT ”和“ RT ”作为分子能级准入标度	90	5.1 定容热和等容热容	132
3.3 熵	91	5.1.1 定容热	132
3.3.1 配分函数与系统平衡态的熵	91	5.1.2 系统基本变量	133
3.3.2 不同运动形式对系统熵的贡献	93	5.1.3 等容热容	134
4. 统计热力学小结与进一步研习建议	98	5.1.4 理想气体的等容热容与定容热	135
4.1 本课程内容的局限性	98	5.2 定压热，等压热容，焓	138

5.2.1 定压热	138	的封闭系统)	176
5.2.2 焓	139	4.1.3 绝热过程(封闭系统)	178
5.2.3 等压热容	140	4.1.4 组分不变封闭系统中, 非机械功等于零	
5.2.4 q_V 和 q_P 、 U 和 H 的关系	140	过程的系统熵变的通用公式	178
5.2.5 C_V 和 C_P	142	4.1.5 力学平衡与热平衡的定量考察	180
5.3 理想气体绝热过程	143	4.2 热力学第三定律与规定熵	183
习题	147	4.2.1 热力学第三定律	183
第五章 热力学第二定律	151	4.2.2 规定熵	184
1. 本章提要	151	5. 组分可变系统自发过程的热力学判据	184
2. 自发过程与平衡态, 可逆与不可逆过程	152	5.1 描述组分可变系统的一般性讨论	184
2.1 自发过程与平衡态	152	5.2 定温定容过程的自发性判断与亥姆霍兹自由能(A)	185
2.1.1 经典力学与自发过程——力学平衡态	152	5.2.1 非机械功为零封闭系统定温定容过程的自发性	185
2.1.2 热现象与自发过程——热平衡态	153	5.2.2 亥姆霍兹自由能的物理化学意义及非机械功不为零情况	187
2.1.3 化学现象与自发过程——化学平衡态	153	5.2.3 能量最低原理的热力学基础	189
2.2 平衡态的定义与表征	155	5.3 定温定压过程的自发性判断与吉布斯自由能(G)	190
2.2.1 平衡态的定义	155	5.3.1 封闭系统中定温定压过程的自发性判断	190
2.2.2 平衡态的表征	155	5.3.2 吉布斯自由能的物理化学意义	192
2.3 不可逆过程与可逆过程	157	6. 热力学第二定律小结	193
2.3.1 可逆和不可逆传热过程	157	6.1 热力学第二定律各种表述之间的关系	193
2.3.2 可逆和不可逆做功过程	158	6.2 热力学普遍意义的来由	194
2.3.3 由宏观机械能生成热是热-功不可逆过程的关键	159	习题	196
3. 热力学第二定律与熵	160	第六章 热力学基本方程	199
3.1 热力学第二定律	160	1. 本章提要	199
3.1.1 热力学第二定律的必要性	160	2. 基本状态函数	200
3.1.2 热力学第二定律的传统表述	161	2.1 热力学基本理论框架与平衡分类	200
3.1.3 热力学第二定律的平衡态表述	162	2.2 基本状态函数(基本变量)	201
3.1.4 热力学第二定律平衡态表述的化学意义	164	2.2.1 描述封闭系统某一状态所需的基本变量	201
3.2 宏观熵定义与热力学第二定律的定量表述	166	2.2.2 描述组分不变封闭系统中过程所需要的独立变量数	203
3.2.1 孤立系统的热力学第二定律与熵	166	3. 热力学基本方程	204
3.2.2 熵的定量标度	167	3.1 能量类状态函数与基本状态函数	204
3.2.3 证明式(5-7)定义的熵是状态函数	169	3.2 热力学基本方程	205
4. 状态熵与过程熵变计算	174	3.2.1 内能变化的基本状态函数表达——热力学基本方程	205
4.1 典型过程的熵变与自发性判断——热力学第二定律的熵判据	174		
4.1.1 等容过程(非机械功为零, 组分不变的封闭系统)	174		
4.1.2 等压过程(非机械功为零, 组分不变			

3.2.2 其他能量类函数变量方程	207
3.2.3 麦克斯韦方程	209
3.2.4 热力学基本方程及相关公式的应用	210
4. 组分物质的量可变系统——	
化学热力学入门	212
4.1 化学势	213
4.1.1 化学势的引入	213
4.1.2 与化学势相关的麦克斯韦方程	214
4.2 开放系统：组分可变系统的简单模型	215
4.2.1 开放系统模型选择	215
4.2.2 模型的热力学讨论	216
4.3 封闭系统热力学基本方程与热力学	

第二定律	218
4.3.1 非机械功等于零的情况	218
4.3.2 非机械功不等于零的情况	219
5. 宏观图像与微观图像合流	220
5.1 经典热力学与统计热力学的对应关系	220
5.1.1 能量、温度、熵的定义	220
5.1.2 最可几状态和平衡态	222
5.2 配分函数与热力学状态函数	223
6. 热力学在科学大框架中的根本意义	224
6.1 热力学的意义以及热力学与化学的关系	224
6.2 传热的多分子本质	225
习题	228

中篇 宏观系统的性质

第七章 纯物质体相性质	233
1. 本章提要	233
2. 纯物质的气态	234
2.1 从日常经验到理论模型	234
2.1.1 日常经验中的气体	234
2.1.2 理想气体模型	235
2.2 理想气体状态方程的理论推导	236
2.2.1 从配分函数到理想气体状态方程	236
2.2.2 气体分子运动论	237
2.3 能量均分原理	238
2.4 实际气体简述	239
2.4.1 范德华 (van der Waals) 气体状态方程	239
2.4.2 位力 (virial) 气体状态方程	240
2.4.3 超高压强下的气体与临界现象	241
2.5 气体的化学势	241
3. 分子间相互作用 (范德华相互作用)	243
3.1 分子间相互作用的意义	243
3.1.1 分子间相互作用的历史与挑战	243
3.1.2 分子间相互作用与物质的状态	244
3.2 分子间相互作用标度方法	245

3.2.1 分子偶极矩	245
3.2.2 分子极化率	248
3.2.3 分子的电子云变形性	249
3.3 分子间相互作用模型	251
3.3.1 分子间相互作用的定性分类	251
3.3.2 流体中分子间相互作用的偶极矩 定量描述	255
3.3.3 多极矩相互作用	257
4. 纯物质的凝聚态：液态和固态	258
4.1 液态的分子图像	258
4.1.1 液态分子的光谱特征	258
4.1.2 液态分子的运动特征	259
4.2 液态的宏观特性	261
4.2.1 液态的热容	261
4.2.2 液态的单位体积比热容	263
4.2.3 液态的熵	266
4.2.4 液态“熵补偿”	267
4.2.5 惰性介质对化学反应强烈影响的 直接证据	269
4.2.6 液态的体积	269

4.3 固态的简单介绍	271	*3.2.4 理想溶液的等价关系	307
5. 纯物质的相变	271	4. 混合物的广度性质	308
5.1 相变的热力学描述	271	4.1 偏摩尔量与广度性质	308
5.1.1 相平衡与相平衡条件	271	4.1.1 混合物广度性质的特点	308
5.1.2 相变的方向	273	4.1.2 广度性质的偏摩尔量	309
5.1.3 相变的热力学参量	274	4.1.3 广度性质的加和性	311
5.2 纯物质相图	276	4.2 偏摩尔量的特性	313
5.2.1 相图实例及图析	276	4.2.1 混合物偏摩尔量与纯态摩尔量	313
5.2.2 相图中各相区的相对位置	278	4.2.2 混合物偏摩尔量的相依性	315
5.2.3 相图中边界线的斜率	279	5. 实际溶液(1): 非理想溶液模型	316
5.3 相变点、临界点与液体的性质	282	5.1 非理想溶液的普遍性	316
5.3.1 标准沸点与液体的分子间相互作用能	282	5.2 强相互作用溶液的纳米簇模型	318
5.3.2 标准熔点与液体的摩尔熵	283	5.2.1 非理想溶液的纳米簇效应	318
5.3.3 临界温度与超临界流体	284	5.2.2 溶液纳米簇结构的实验证据	320
6. 纯物质液态和固态的化学势	287	5.2.3 “疏水键力”的实质	324
6.1 纯物质液态的化学势	287	5.3 弱相互作用非理想溶液: 纳米簇不适用的情形	326
6.2 纯物质固态的化学势	288	5.4 溶液的再定义	328
习题	289	6. 实际溶液(2): 溶液活度	329
第八章 溶液形成与基本性质	291	6.1 浓度的实质与局限性	329
1. 本章提要	291	6.1.1 浓度对理想溶液的决定性意义	329
2. 理想气体混合物	292	6.1.2 浓度的局限性	330
2.1 道尔顿分压定律与微观解释	292	6.2 活度与活度系数	331
2.1.1 道尔顿分压定律	292	6.2.1 活度和活度系数的定义	331
2.1.2 道尔顿分压定律的微观解释	293	6.2.2 活度与化学势	333
2.1.3 气体混合过程的热力学动因	294	*6.2.3 活度和活度系数合理性的实验验证	334
2.2 理想气体混合热力学函数	295	7. 实际溶液(3): 从活度到溶液性质	335
2.2.1 混合理想气体给定组分的化学势	295	7.1 活度与混合吉布斯自由能、混合焓、混合熵	336
2.2.2 定温定压过程理想气体混合吉布斯自由能	296	7.1.1 活度与混合吉布斯自由能	336
2.2.3 理想气体混合原理	297	7.1.2 活度系数与混合焓	336
3. 理想溶液	300	7.1.3 活度与混合熵	338
3.1 理想溶液模型的建立	300	7.2 实际溶液的混合体积以及其他混合广度性质	339
3.1.1 溶液研究导论	300	7.2.1 活度系数与混合体积	339
3.1.2 从理想气体混合物模型到理想溶液模型	300	7.2.2 活度系数与混合内能、热容	340
3.2 理想溶液中各组分的化学势	304	7.3 实际溶液活度与活度系数的进一步讨论	340
3.2.1 化学势计算公式	304	7.3.1 以热力学浓度为基础的活度系数的普适性	340
3.2.2 理想溶液的饱和蒸气压	305	7.3.2 溶液中给定组分的活度系数与偏摩尔量	342
3.2.3 理想溶液饱和蒸气压的实验验证	306	7.3.3 活度与活度系数小结	344

习题	346	*5.2.2 重结晶控制晶体形貌	382
第九章 溶液与多相混合物	349	5.3 再谈热力学浓度与活度系数	383
1. 本章提要	349	习题	386
2. 吉布斯相律	350	第十章 表面与胶体 (1) : 表面	389
2.1 混合物单相系统相平衡基本变量	350	1. 本章提要	389
2.2 混合物多相系统相律	351	2. 表面分类和一般性讨论	390
2.2.1 混合物相平衡基本条件	351	2.1 凝聚态-气态界面	390
2.2.2 混合物多相系统相律	351	2.1.1 固-气界面	390
3. 混合物相图	353	2.1.2 液-气界面	392
3.1 从相自由度预测混合物相图	353	2.2 凝聚态之间形成的界面	393
3.2 二元混合物的气-液相图与蒸馏	354	2.2.1 固-固界面	393
3.2.1 二元理想溶液气-液平衡的压强-浓度 相图	354	2.2.2 固-液界面	394
3.2.2 两相平衡区物质的量的分配——杠杆 规则	356	2.2.3 液-液界面	395
3.2.3 二元混合物气-液平衡的温度-浓度相图	358	2.3 表面选择性吸附与单分子膜	397
3.2.4 溶液的蒸馏	359	2.3.1 液-液界面选择性吸附	397
3.3 二元混合物的液-液和液-固相图	360	2.3.2 液-气界面选择性吸附与LB膜	398
3.3.1 二元混合物的液-液相图	360	2.3.3 固体表面吸附与自组装单分子膜	399
3.3.2 二元混合物的液-固平衡相图	362	3. 表面定量标度的吉布斯方案	400
3.3.3 固溶体 (合金) 与溶液、气态混合物 的比较	363	3.1 吉布斯之前的表面定量研究: 表面张力方案	400
4. 溶解度	365	3.1.1 表面张力的基本思想	400
4.1 一种液体在另一种液体中的溶解度	365	3.1.2 拉普拉斯公式	401
4.1.1 液-液系统的溶解度	365	3.2 已存吉布斯变量方程的缺失	403
4.1.2 难溶液体的活度系数	368	3.3 表面定量描述的吉布斯方案	404
4.2 固体在液体中的溶解度	370	3.3.1 吉布斯方案的基本思想	404
4.2.1 固-液二元混合物系统中溶质的化学势	370	3.3.2 吉布斯方案的定量表达	405
4.2.2 固体在液体中的溶解度	372	3.3.3 含表面项的能量类变量方程中的化学 势和表面势	406
4.2.3 溶解度定理与“相似者相溶”原理	373	4. 吉布斯方案的应用	408
4.2.4 固-液溶液的活度系数计算	376	4.1 表面势与表面张力	408
4.2.5 固-液溶液系统溶解度随温度、压强的 变化	377	4.1.1 从吉布斯方案到拉普拉斯方程	408
4.3 气体在液体中的溶解度	378	4.1.2 表面张力与表面势的进一步讨论	409
5. 萃取与重结晶	379	4.2 毛细管现象的定量研究	411
5.1 萃取	379	4.2.1 毛细管现象的定性分析	411
5.2 重结晶	382	4.2.2 毛细管现象定量分析: 传统表面张力 模型	413
5.2.1 重结晶提纯	382	4.2.3 毛细管现象的热力学模型	415
		*4.2.4 非柱形毛细管	419
		5. 表面吸附的定量研究	419

5.1 固体表面吸附与表面催化简介.....	419	3.1 相变附近的亚稳态现象.....	447
5.1.1 固体表面结构.....	419	3.2 单个纳米粒子热力学性质的定量研究.....	448
5.1.2 表面催化简介.....	421	3.2.1 不同尺寸液滴的饱和蒸气压.....	448
5.2 表面吸附等温线.....	422	3.2.2 小气泡内压强与半径的关系.....	451
5.2.1 朗缪尔单层吸附模型.....	422	3.2.3 固体纳米粒子的成核.....	451
5.2.2 非朗缪尔型实验吸附等温线.....	424	3.2.4 固体纳米粒子尺寸相关的溶解度.....	453
习题.....	427	3.2.5 奥斯特瓦尔德熟化.....	454
第十一章 表面与胶体(2): 胶体溶液	429	4. 胶体分散系的系统稳定性	456
1. 本章提要.....	429	4.1 胶体纳米粒子的聚集倾向.....	456
2. 胶体化学简论.....	430	4.1.1 胶体分散系系统稳定性的一般性讨论.....	456
2.1 胶体简介.....	430	4.1.2 胶体粒子的聚集倾向.....	456
2.1.1 胶体的一般性讨论.....	430	4.2 经典胶团结构与胶体粒子在电解质	
2.1.2 胶体的分类.....	431	溶液中的稳定性.....	458
2.2 经典胶体化学.....	432	4.2.1 电解质溶液中胶体粒子的胶团结构模型.....	458
2.2.1 经典胶体化学的产生与特点.....	432	4.2.2 经典胶体溶液的电学性质.....	459
2.2.2 溶胶的形成.....	433	4.2.3 经典胶体粒子分散系的双电层稳定模型.....	460
2.3 胶体化学的新发展.....	434	4.3 高质量纳米晶-配体复合物的胶体稳定性.....	461
2.3.1 晶体的集体性质与现代胶体化学的		4.3.1 胶团模型在现代胶体化学中的局限	
特点.....	434	性及表面包覆.....	461
2.3.2 纳米晶性质的尺寸相关性.....	436	4.3.2 纳米晶多极矩相互作用模型.....	462
2.3.3 高质量胶体纳米晶对化学的意义.....	442	4.3.3 纳米晶-配体复合物稳定性.....	464
2.3.4 高质量胶体纳米晶的合成化学.....	443	4.3.4 选择性聚集.....	466
3. 单个纳米尺寸胶体粒子的热力学性质.....	446	习题.....	467

下篇 化学变化

第十二章 化学平衡	471		475
1. 本章提要.....	471	2.2.2 标准反应吉布斯自由能.....	477
2. 化学平衡的定量模型.....	472	2.2.3 反应吉布斯自由能.....	477
2.1 化学平衡的实验和理论证据.....	472	2.3 标准反应吉布斯自由能的计算.....	478
2.1.1 化学平衡的经验基础.....	472	2.4 对已有平衡常数与活度积知识的评阅.....	479
2.1.2 化学平衡普遍存在的理论依据.....	473	2.4.1 常见平衡常数表达式.....	479
2.2 均相反应吉布斯自由能与化学平衡.....	475	2.4.2 非平衡态时的活度积和浓度积.....	481
2.2.1 均相混合物中化学平衡常数的精确推导		3. 化学平衡与混合吉布斯自由能.....	481

3.1 理想混合物中的化学平衡.....	481	2.2.2 微观结构改变的时间问题：宏观 时间真的不可分辨吗.....	515
3.1.1 理想气体反应平衡与混合吉布斯自由能.....	481	2.2.3 统计热力学基本假定面对的根本挑战： 各运动形式可有各自的特征时间.....	516
3.1.2 理想溶液中化学平衡与混合吉布斯自由能.....	485	2.3 小结与展望.....	518
3.2 实际溶液中化学平衡与混合吉布斯自由能.....	486	3. 热力学“环境”：标准熵源.....	519
4. 平衡常数与统计热力学.....	487	3.1 基本思路.....	519
4.1 平衡常数作为分布因子.....	487	3.2 热力学环境.....	520
4.1.1 简单化学反应的玻耳兹曼分布.....	487	3.2.1 热力学环境的特殊性.....	520
4.1.2 平衡常数作为分布因子的可能性与必要性.....	488	3.2.2 “理想环境”的定义.....	521
4.2 理想混合物中化学反应分布因子.....	489	3.2.3 理想环境与等效熵源.....	522
4.2.1 只涉及一个反应物和一个产物的 一步反应的情形.....	489	3.2.4 “环境熵变”与“熵流”.....	524
4.2.2 多个反应物和产物的单步反应.....	491	4. 非平衡态热力学简论.....	524
4.2.3 复杂化学反应的反应分布因子.....	491	4.1 非平衡态与化学.....	524
4.2.4 反应因子与玻耳兹曼因子.....	494	4.1.1 一般性探讨.....	524
4.3 化学反应分布函数的应用及非理想溶液情形.....	495	4.1.2 非平衡态在化学中的决定性意义.....	525
*4.3.1 从反应因子计算两个电子态的浓度比.....	495	4.1.3 非平衡态热力学需要为化学回答的 主要问题.....	527
*4.3.2 复杂反应中某一个产物的平衡产率.....	496	4.2 线性非平衡态热力学.....	528
4.3.3 非理想溶液的反应因子.....	497	4.2.1 特征长度与运动耦合.....	528
5. 温度和压强对化学平衡的影响.....	499	4.2.2 特征长度的表现形式.....	528
5.1 温度对化学平衡的影响.....	499	4.2.3 特征时间与特征长度的关系.....	529
5.2 压强对化学平衡的影响.....	500	4.2.4 强度性质的梯度与广度性质的通量.....	530
6. 可逆电化学.....	501	4.2.5 线性非平衡态热力学基本方程.....	532
6.1 电化学与化学平衡.....	501	5. 溶液中的输运过程.....	533
6.1.1 电化学功与反应吉布斯自由能.....	501	5.1 输运过程简述.....	533
6.1.2 标准电势与化学平衡常数.....	503	5.2 传热过程.....	535
6.2 能斯特方程.....	504	5.2.1 传热过程的定量模型.....	535
6.2.1 能斯特方程的推导.....	504	5.2.2 导热材料与绝热材料.....	536
6.2.2 半电池反应与电极电位.....	506	5.3 溶液中分子迁移的微观模型与黏度.....	538
习题.....	507	5.3.1 溶液中的分子迁移.....	538
第十三章 非平衡态热力学与输运过程.....	510	5.3.2 分子迁移的宏观图像：液体的黏度 作为内摩擦系数.....	542
1. 本章提要.....	510	5.3.3 分子黏度与宏观黏度的统一性.....	544
2. 现存平衡态热力学的局限性.....	511	5.3.4 液体热膨胀与温度相关黏度.....	544
2.1 经验与实验事实对平衡态热力学的挑战.....	511	5.4 溶液中的分子扩散.....	545
2.1.1 热寂说.....	511	5.4.1 分子扩散的线性非平衡态热力学模型.....	545
2.1.2 化学实验事实对平衡态热力学的挑战.....	512	5.4.2 扩散系数与溶液黏度的关系.....	546
2.2 现存热力学基本框架的理论检讨.....	513	5.4.3 扩散与浓度随时间的变化.....	548
2.2.1 统计热力学基本概念：需要特征 长度的情形.....	513		

5.4.4 搅拌对溶液均匀性的影响	551	3.3 不需要考虑自由能局域平衡态的系统： 简单气体过程	580
5.4.5 扩散和对流同时存在对浓度的影响	552	4. 基元化学反应与动力学时钟	582
6. 溶液中分子的自扩散和离子迁移	553	4.1 现存基元化学动力学理论概述	582
6.1 自扩散的经典力学模型与热力学模型	553	4.1.1 质量作用定律	582
6.1.1 自扩散的一般性讨论	553	4.1.2 范特霍夫公式（阿伦尼乌斯公式）	583
6.1.2 经典力学模型	554	4.1.3 分子碰撞理论	584
6.2 自扩散的热力学分析	555	4.1.4 活化能定义	586
6.2.1 布朗运动有关单粒子的实验结果	555	4.1.5 吉布斯方案	587
6.2.2 分子自由迁移距离的热力学模型	555	4.2 化学反应的时间轴	587
6.3 离子在电场中的迁移	557	4.2.1 经典热力学与时间无关	587
6.3.1 离子在溶剂中的迁移率	557	4.2.2 自由能局域平衡态与动力学的 一般性讨论	588
6.3.2 电解质溶液电导率与离子迁移率	559	4.2.3 动力学过程分析实例	590
6.3.3 弱电解质溶液解离常数与摩尔电导率	560	4.2.4 动力学时钟	591
习题	562	4.3 局域平衡态动力学公式与经典过渡态理论 比较	595
第十四章 局域平衡态与理论动力学	564	4.3.1 经典过渡态理论的困局	595
1. 本章提要	564	4.3.2 活化熵	596
2. 局域平衡态理论概论	565	5. 复杂化学动力学系统的基本理论	599
2.1 局域平衡态与特征时间	565	5.1 多步反应与竞争反应	599
2.1.1 局域平衡态热力学与线性非平衡态 热力学的区别	565	5.1.1 多步反应	599
2.1.2 多种特征时间的并存	566	5.1.2 竞争反应	601
2.1.3 从特征时间定义局域平衡态	566	5.2 催化反应的局域平衡态分析	605
2.2 局域平衡态的分类与判定	568	5.2.1 经典催化反应的理论模型	605
2.2.1 空间局域平衡态概念	568	5.2.2 局域平衡态理论为基础的催化反应 基本模型	606
2.2.2 空间局域平衡态的选择定则	569	5.2.3 局域平衡态选择性催化模型	608
2.2.3 自由能局域平衡态	570	5.2.4 活化熵增加催化机理	609
2.3 局域平衡态小结	571	5.2.5 $\Delta G^\ddagger$ 减小催化机理	610
3. 吉布斯自由能局域平衡态定量模型	571	5.2.6 过渡金属在催化中的独特地位	611
3.1 自由能局域平衡态理论基础	572	5.3 溶液中的反应动力学特性分析	612
3.1.1 电子态、微观结构、局域平衡态	572	5.3.1 溶液反应的复杂性	612
3.1.2 基元化学反应实例分析	572	5.3.2 扩散控制反应的动力学处理	613
3.1.3 吉布斯自由能垒存在原理	574	习题	617
3.1.4 吉布斯自由能局域平衡态模型合理性 的定量论证	575	第十五章 实验化学动力学	620
3.2 均相化学平衡的局域平衡态实质	578	1. 本章提要	620
3.2.1 现存化学平衡框架与平衡态热力学的 矛盾	578	2. 实验化学动力学基础	621
3.2.2 局域平衡态对化学平衡的解释	579		