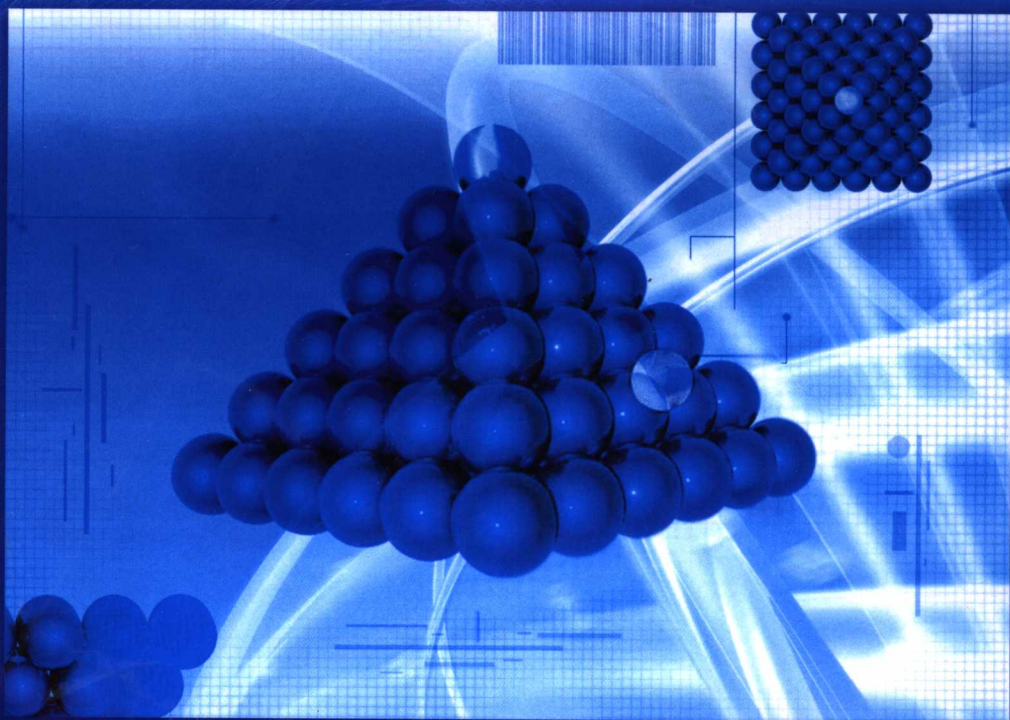


高等学校教材

物理化学

(上册)

何玉萼 袁永明 薛英 编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

物理化学

(上册)

何玉萼 袁永明 薛英 编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学. 上册/何玉蓁, 袁永明, 薛英编. —北京:
化学工业出版社, 2006. 3

高等学校教材

ISBN 7-5025-8012-3

I. 物… II. ①何…②袁…③薛… III. 物理化学-
高等学校-教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 025035 号

高等学校教材

物理化学

(上册)

何玉蓁 袁永明 薛 英 编

责任编辑: 宋林青 刘俊之

文字编辑: 林 丹

责任校对: 吴 静

封面设计: 张 辉

*

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 22 $\frac{3}{4}$ 彩插 1 字数 593 千字

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8012-3

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

元素周期表

IUPAC 2003

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	电子层																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
周期	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB	s区元素 d区元素 p区元素 ds区元素 f区元素 稀有气体								VIIA	VIA	VA	IVA	IIIA	IIA	IA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
1	1 H 氢 1s ¹ 1.00794(7)	2 He 氦 1s ² 4.002602(2)																			K																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2	3 Li 锂 2s ¹ 6.941(2)	4 Be 铍 2s ² 9.012182(3)																			10	9 F 氟 2s ² 2p ⁵ 18.9984032(5)	17	16 O 氧 2s ² 2p ⁴ 15.9994(3)	15 N 氮 2s ² 2p ³ 14.0067(2)	14 C 碳 2s ² 2p ² 12.0107(8)	13 B 硼 2s ² 2p ¹ 10.811(7)	12 Mg 镁 3s ² 24.3050(6)	11 Na 钠 3s ¹ 22.989770(2)	10 Ne 氖 2s ² 2p ⁶ 20.1797(6)	9 F 氟 2s ² 2p ⁵ 18.9984032(5)	8 O 氧 2s ² 2p ⁴ 15.9994(3)	7 N 氮 2s ² 2p ³ 14.0067(2)	6 C 碳 2s ² 2p ² 12.0107(8)	5 B 硼 2s ² 2p ¹ 10.811(7)	4 Be 铍 2s ² 9.012182(3)	3 Li 锂 2s ¹ 6.941(2)	2 He 氦 1s ² 4.002602(2)	1 H 氢 1s ¹ 1.00794(7)	18 VIIIA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
3	11 Na 钠 3s ¹ 22.989770(2)	12 Mg 镁 3s ² 24.3050(6)	13 Al 铝 3s ² 3p ¹ 26.981538(2)	14 Si 硅 3s ² 3p ² 28.0855(3)	15 P 磷 3s ² 3p ³ 30.973761(2)	16 S 硫 3s ² 3p ⁴ 32.065(5)	17 Cl 氯 3s ² 3p ⁵ 35.453(2)	18 Ar 氩 3s ² 3p ⁶ 39.948(1)	19 K 钾 4s ¹ 39.0983(1)	20 Ca 钙 4s ² 40.078(4)	21 Sc 钪 3d ¹ 4s ² 44.955910(8)	22 Ti 钛 3d ² 4s ² 47.867(1)	23 V 钒 3d ³ 4s ² 50.9415	24 Cr 铬 3d ⁵ 4s ¹ 51.9961(6)	25 Mn 锰 3d ⁵ 4s ² 54.938049(9)	26 Fe 铁 3d ⁶ 4s ² 55.845(2)	27 Co 钴 3d ⁷ 4s ² 58.933200(9)	28 Ni 镍 3d ⁸ 4s ² 58.6934(2)	29 Cu 铜 3d ¹⁰ 4s ¹ 63.546(3)	30 Zn 锌 3d ¹⁰ 4s ² 65.409(4)	31 Ga 镓 4s ² 4p ¹ 69.723(1)	32 Ge 锗 4s ² 4p ² 72.64(1)	33 As 砷 4s ² 4p ³ 74.92160(2)	34 Se 硒 4s ² 4p ⁴ 78.96(3)	35 Br 溴 4s ² 4p ⁵ 79.904(1)	36 Kr 氪 4s ² 4p ⁶ 83.798(2)	37 Rb 铷 5s ¹ 85.4678(3)	38 Sr 锶 5s ² 87.62(1)	39 Y 钇 4d ¹ 5s ² 88.90585(2)	40 Zr 锆 4d ² 5s ² 91.224(2)	41 Nb 铌 4d ⁴ 5s ¹ 92.90638(2)	42 Mo 钼 4d ⁵ 5s ¹ 95.94(2)	43 Tc 锝 4d ⁵ 5s ² 97.907 ⁺	44 Ru 钌 4d ⁷ 5s ¹ 101.07(2)	45 Rh 铑 4d ⁸ 5s ¹ 102.90550(2)	46 Pd 钯 4d ¹⁰ 106.42(1)	47 Ag 银 4d ¹⁰ 5s ¹ 107.8682(2)	48 Cd 镉 4d ¹⁰ 5s ² 112.411(8)	49 In 铟 5s ² 5p ¹ 114.818(3)	50 Sn 锡 5s ² 5p ² 118.710(7)	51 Sb 锑 5s ² 5p ³ 121.760(1)	52 Te 碲 5s ² 5p ⁴ 127.60(3)	53 I 碘 5s ² 5p ⁵ 126.90447(3)	54 Xe 氙 5s ² 5p ⁶ 131.293(6)	55 Cs 铯 6s ¹ 132.90545(2)	56 Ba 钡 6s ² 137.327(7)	57~71 La-Lu 镧系 镧系	72 Hf 铪 5d ² 6s ² 178.49(2)	73 Ta 钽 5d ³ 6s ² 180.9479(1)	74 W 钨 5d ⁴ 6s ² 183.84(1)	75 Re 铼 5d ⁵ 6s ² 186.207(1)	76 Os 锇 5d ⁶ 6s ² 190.23(3)	77 Ir 铱 5d ⁷ 6s ² 192.217(3)	78 Pt 铂 5d ⁹ 6s ¹ 195.078(2)	79 Au 金 5d ¹⁰ 6s ¹ 196.96655(2)	80 Hg 汞 5d ¹⁰ 6s ² 200.59(2)	81 Tl 铊 6s ² 6p ¹ 204.3833(2)	82 Pb 铅 6s ² 6p ² 207.2(1)	83 Bi 铋 6s ² 6p ³ 208.98038(2)	84 Po 钋 6s ² 6p ⁴ 208.98 ⁺	85 At 砹 6s ² 6p ⁵ 209.99 ⁺	86 Rn 氡 6s ² 6p ⁶ 222.02 ⁺	87 Fr 钫 7s ¹ 223.02 ⁺	88 Ra 镭 7s ² 226.03 ⁺	89~103 Ac-Lr 锕系 镧系	104 Rf 𨭌 6d ² 7s ² 261.11 ⁺	105 Db 𨨏 6d ³ 7s ² 262.11 ⁺	106 Sg 𨭍 6d ⁴ 7s ² 263.12 ⁺	107 Bh 𨭎 6d ⁵ 7s ² 264.12 ⁺	108 Hs 𨭏 6d ⁶ 7s ² 265.13 ⁺	109 Mt 𨭑 6d ⁷ 7s ² 266.13	110 Ds 𨭒 6d ⁸ 7s ² 269	111 Uuu ⁺	112 Uub ⁺	113 Nh 𨭓 6d ¹⁰ 7s ² 7p ¹ 284.147 ⁺	114 Nh 𨭔 6d ¹⁰ 7s ² 7p ² 289.101 ⁺	115 Nh 𨭕 6d ¹⁰ 7s ² 7p ³ 289.177 ⁺	116 Uuh ⁺	117 Uus ⁺	118 Uuo ⁺	119 Uuq ⁺	120 Uuq ⁺	121 Uuh ⁺	122 Uuh ⁺	123 Uuh ⁺	124 Uuh ⁺	125 Uuh ⁺	126 Uuh ⁺	127 Uuh ⁺	128 Uuh ⁺	129 Uuh ⁺	130 Uuh ⁺	131 Uuh ⁺	132 Uuh ⁺	133 Uuh ⁺	134 Uuh ⁺	135 Uuh ⁺	136 Uuh ⁺	137 Uuh ⁺	138 Uuh ⁺	139 Uuh ⁺	140 Uuh ⁺	141 Uuh ⁺	142 Uuh ⁺	143 Uuh ⁺	144 Uuh ⁺	145 Uuh ⁺	146 Uuh ⁺	147 Uuh ⁺	148 Uuh ⁺	149 Uuh ⁺	150 Uuh ⁺	151 Uuh ⁺	152 Uuh ⁺	153 Uuh ⁺	154 Uuh ⁺	155 Uuh ⁺	156 Uuh ⁺	157 Uuh ⁺	158 Uuh ⁺	159 Uuh ⁺	160 Uuh ⁺	161 Uuh ⁺	162 Uuh ⁺	163 Uuh ⁺	164 Uuh ⁺	165 Uuh ⁺	166 Uuh ⁺	167 Uuh ⁺	168 Uuh ⁺	169 Uuh ⁺	170 Uuh ⁺	171 Uuh ⁺	172 Uuh ⁺	173 Uuh ⁺	174 Uuh ⁺	175 Uuh ⁺	176 Uuh ⁺	177 Uuh ⁺	178 Uuh ⁺	179 Uuh ⁺	180 Uuh ⁺	181 Uuh ⁺	182 Uuh ⁺	183 Uuh ⁺	184 Uuh ⁺	185 Uuh ⁺	186 Uuh ⁺	187 Uuh ⁺	188 Uuh ⁺	189 Uuh ⁺	190 Uuh ⁺	191 Uuh ⁺	192 Uuh ⁺	193 Uuh ⁺	194 Uuh ⁺	195 Uuh ⁺	196 Uuh ⁺	197 Uuh ⁺	198 Uuh ⁺	199 Uuh ⁺	200 Uuh ⁺	201 Uuh ⁺	202 Uuh ⁺	203 Uuh ⁺	204 Uuh ⁺	205 Uuh ⁺	206 Uuh ⁺	207 Uuh ⁺	208 Uuh ⁺	209 Uuh ⁺	210 Uuh ⁺	211 Uuh ⁺	212 Uuh ⁺	213 Uuh ⁺	214 Uuh ⁺	215 Uuh ⁺	216 Uuh ⁺	217 Uuh ⁺	218 Uuh ⁺	219 Uuh ⁺	220 Uuh ⁺	221 Uuh ⁺	222 Uuh ⁺	223 Uuh ⁺	224 Uuh ⁺	225 Uuh ⁺	226 Uuh ⁺	227 Uuh ⁺	228 Uuh ⁺	229 Uuh ⁺	230 Uuh ⁺	231 Uuh ⁺	232 Uuh ⁺	233 Uuh ⁺	234 Uuh ⁺	235 Uuh ⁺	236 Uuh ⁺	237 Uuh ⁺	238 Uuh ⁺	239 Uuh ⁺	240 Uuh ⁺	241 Uuh ⁺	242 Uuh ⁺	243 Uuh ⁺	244 Uuh ⁺	245 Uuh ⁺	246 Uuh ⁺	247 Uuh ⁺	248 Uuh ⁺	249 Uuh ⁺	250 Uuh ⁺	251 Uuh ⁺	252 Uuh ⁺	253 Uuh ⁺	254 Uuh ⁺	255 Uuh ⁺	256 Uuh ⁺	257 Uuh ⁺	258 Uuh ⁺	259 Uuh ⁺	260 Uuh ⁺	261 Uuh ⁺	262 Uuh ⁺	263 Uuh ⁺	264 Uuh ⁺	265 Uuh ⁺	266 Uuh ⁺	267 Uuh ⁺	268 Uuh ⁺	269 Uuh ⁺	270 Uuh ⁺	271 Uuh ⁺	272 Uuh ⁺	273 Uuh ⁺	274 Uuh ⁺	275 Uuh ⁺	276 Uuh ⁺	277 Uuh ⁺	278 Uuh ⁺	279 Uuh ⁺	280 Uuh ⁺	281 Uuh ⁺	282 Uuh ⁺	283 Uuh ⁺	284 Uuh ⁺	285 Uuh ⁺	286 Uuh ⁺	287 Uuh ⁺	288 Uuh ⁺	289 Uuh ⁺	290 Uuh ⁺	291 Uuh ⁺	292 Uuh ⁺	293 Uuh ⁺	294 Uuh ⁺	295 Uuh ⁺	296 Uuh ⁺	297 Uuh ⁺	298 Uuh ⁺	299 Uuh ⁺	300 Uuh ⁺	301 Uuh ⁺	302 Uuh ⁺	303 Uuh ⁺	304 Uuh ⁺	305 Uuh ⁺	306 Uuh ⁺	307 Uuh ⁺	308 Uuh ⁺	309 Uuh ⁺	310 Uuh ⁺	311 Uuh ⁺	312 Uuh ⁺	313 Uuh ⁺	314 Uuh ⁺	315 Uuh ⁺	316 Uuh ⁺	317 Uuh ⁺	318 Uuh ⁺	319 Uuh ⁺	320 Uuh ⁺	321 Uuh ⁺	322 Uuh ⁺	323 Uuh ⁺	324 Uuh ⁺	325 Uuh ⁺	326 Uuh ⁺	327 Uuh ⁺	328 Uuh ⁺	329 Uuh ⁺	330 Uuh ⁺	331 Uuh ⁺	332 Uuh ⁺	333 Uuh ⁺	334 Uuh ⁺	335 Uuh ⁺	336 Uuh ⁺	337 Uuh ⁺	338 Uuh ⁺	339 Uuh ⁺	340 Uuh ⁺	341 Uuh ⁺	342 Uuh ⁺	343 Uuh ⁺	344 Uuh ⁺	345 Uuh ⁺	346 Uuh ⁺	347 Uuh ⁺	348 Uuh ⁺	349 Uuh ⁺	350 Uuh ⁺	351 Uuh ⁺	352 Uuh ⁺	353 Uuh ⁺	354 Uuh ⁺	355 Uuh ⁺	356 Uuh ⁺	357 Uuh ⁺	358 Uuh ⁺	359 Uuh ⁺	360 Uuh ⁺	361 Uuh ⁺	362 Uuh ⁺	363 Uuh ⁺	364 Uuh ⁺	365 Uuh ⁺	366 Uuh ⁺	367 Uuh ⁺	368 Uuh ⁺	369 Uuh ⁺	370 Uuh ⁺	371 Uuh ⁺	372 Uuh ⁺	373 Uuh ⁺	374 Uuh ⁺	375 Uuh ⁺	376 Uuh ⁺	377 Uuh ⁺	378 Uuh ⁺	379 Uuh ⁺	380 Uuh ⁺	381 Uuh ⁺	382 Uuh ⁺	383 Uuh ⁺	384 Uuh ⁺	385 Uuh ⁺	386 Uuh ⁺	387 Uuh ⁺	388 Uuh ⁺	389 Uuh ⁺	390 Uuh ⁺	391 Uuh ⁺	392 Uuh ⁺	393 Uuh ⁺	394 Uuh ⁺	395 Uuh ⁺	396 Uuh ⁺	397 Uuh ⁺	398 Uuh ⁺	399 Uuh ⁺	400 Uuh ⁺	401 Uuh ⁺	402 Uuh ⁺	403 Uuh ⁺	404 Uuh ⁺	405 Uuh ⁺	406 Uuh ⁺	407 Uuh ⁺	408 Uuh ⁺	409 Uuh ⁺	410 Uuh ⁺	411 Uuh ⁺	412 Uuh ⁺	413 Uuh ⁺	414 Uuh ⁺	415 Uuh ⁺	416 Uuh ⁺	417 Uuh ⁺	418 Uuh ⁺	419 Uuh ⁺	420 Uuh ⁺	421 Uuh ⁺	422 Uuh ⁺	423 Uuh ⁺	424 Uuh ⁺	425 Uuh ⁺	426 Uuh ⁺	427 Uuh ⁺	428 Uuh ⁺	429 Uuh ⁺	430 Uuh ⁺	431 Uuh ⁺	432 Uuh ⁺	433 Uuh ⁺	434 Uuh ⁺	435 Uuh ⁺	436 Uuh ⁺	437 Uuh ⁺	438 Uuh ⁺	439 Uuh ⁺	440 Uuh ⁺	441 Uuh ⁺	442 Uuh ⁺	443 Uuh ⁺	444 Uuh ⁺	445 Uuh ⁺	446 Uuh ⁺	447 Uuh ⁺	448 Uuh ⁺	449 Uuh ⁺	450 Uuh ⁺	451 Uuh ⁺	452 Uuh ⁺	453 Uuh ⁺	454 Uuh ⁺	455 Uuh ⁺	456 Uuh ⁺	457 Uuh ⁺	458 Uuh ⁺	459 Uuh ⁺	460 Uuh ⁺	461 Uuh ⁺	462 Uuh ⁺	463 Uuh ⁺	464 Uuh ⁺	465 Uuh ⁺	466 Uuh ⁺	467 Uuh ⁺	468 Uuh ⁺	469 Uuh ⁺	470 Uuh ⁺	471 Uuh ⁺	472 Uuh ⁺	473 Uuh ⁺	474 Uuh ⁺	475 Uuh ⁺	476 Uuh ⁺	477 Uuh ⁺	478 Uuh ⁺	479 Uuh ⁺	480 Uuh ⁺	481 Uuh ⁺	482 Uuh ⁺	483 Uuh ⁺	484 Uuh ⁺	485 Uuh ⁺	486 Uuh ⁺	487 Uuh ⁺	488 Uuh ⁺	489 Uuh ⁺	490 Uuh ⁺	491 Uuh ⁺	492 Uuh ⁺	493 Uuh ⁺	494 Uuh ⁺	495 Uuh ⁺	496 Uuh ⁺	497 Uuh ⁺	498 Uuh ⁺	499 Uuh ⁺	500 Uuh ⁺	501 Uuh ⁺	502 Uuh ⁺	503 Uuh ⁺	504 Uuh ⁺	505 Uuh ⁺	506 Uuh ⁺	507 Uuh ⁺	508 Uuh ⁺	509 Uuh ⁺	510 Uuh ⁺	511 Uuh ⁺	512 Uuh ⁺	513 Uuh ⁺	514 Uuh ⁺	515 Uuh ⁺	516 Uuh ⁺	517 Uuh ⁺	518 Uuh ⁺	519 Uuh ⁺	520 Uuh ⁺	521 Uuh ⁺	522 Uuh ⁺	523 Uuh ⁺	524 Uuh ⁺	525 Uuh ⁺	526 Uuh ⁺	527 Uuh ⁺	528 Uuh ⁺	529 Uuh ⁺	530 Uuh ⁺	531 Uuh ⁺	532 Uuh ⁺	533 Uuh ⁺	534 Uuh ⁺	535 Uuh ⁺	536 Uuh ⁺	537 Uuh ⁺	538 Uuh ⁺	539 Uuh ⁺	540 Uuh ⁺	541 Uuh ⁺	542 Uuh ⁺	543 Uuh ⁺	544 Uuh ⁺	545 Uuh ⁺	546 Uuh ⁺	547 Uuh ⁺	548 Uuh ⁺	549 Uuh ⁺	550 Uuh ⁺	551 Uuh ⁺	552 Uuh ⁺	553 Uuh ⁺	554 Uuh ⁺	555 Uuh ⁺	556 Uuh ⁺	557 Uuh ⁺	558 Uuh ⁺	559 Uuh ⁺	560 Uuh ⁺	561 Uuh ⁺	562 Uuh ⁺	563 Uuh ⁺	564 Uuh ⁺	565 Uuh ⁺	566 Uuh ⁺	567 Uuh ⁺	568 Uuh ⁺	569 Uuh ⁺	570 Uuh ⁺	571 Uuh ⁺	572 Uuh ⁺	573 Uuh ⁺	574 Uuh ⁺	575 Uuh ⁺	576 Uuh ⁺	

原子序数
元素符号 (红色的为放射性元素)
元素名称 (注: 的为人造元素)
价层电子构型

氧化态 (单质的氧化态为0, 未列入, 常见的为红色)
以¹²C=12 为基准的相对原子质量 (注: 的是半衰期最长同位素的相对原子质量)

s区元素
p区元素
d区元素
f区元素
稀有气体

★ 镧系	57 La 镧 5d ¹ 6s ² 138.9055(2)	58 Ce 铈 4f ¹ 5d ¹ 6s ² 140.116(1)	59 Pr 镨 4f ³ 6s ² 140.90765(2)	60 Nd 钕 4f ⁴ 6s ² 144.24(3)	61 Pm 钷 4f ⁵ 6s ² 144.91 ⁺	62 Sm 钐 4f ⁶ 6s ² 150.36(3)	63 Eu 铕 4f ⁷ 6s ² 151.964(1)	64 Gd 钆 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 157.25(3)	65 Tb 铽 4f ⁹ 6s ² 158.92534(2)	66 Dy 镝 4f ¹⁰ 6s ² 162.500(1)	67 Ho 钬 4f ¹¹ 6s ² 164.93032(2)	68 Er 铒 4f ¹² 6s ² 167.259(3)	69 Tm 铥 4f ¹³ 6s ² 168.93421(2)	70 Yb 镱 4f ¹⁴ 6s ² 173.04(3)	71 Lu 镥 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 174.967(1)
★ 锕系	89 Ac 锕 6d ¹ 7s ² 227.03 ⁺	90 Th 钍 6d ² 7s ² 232.0381(1)	91 Pa 镤 5f ² 6d ¹ 7s ² 231.03588(2)	92 U 铀 5f ³ 6d ¹ 7s ² 238.02891(3)	93 Np 镎 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 237.05 ⁺	94 Pu 钚 5f ⁶ 7s ² 244.06 ⁺	95 Am 镅 5f ⁷ 7s ² 243.06 ⁺	96 Cm 锔 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² 247.07 ⁺	97 Bk 锫 5f ⁹ 7s ² 247.07 ⁺	98 Cf 锿 5f ¹⁰ 7s ² 251.08 ⁺	99 Es 镱 5f ¹¹ 7s ² 252.08 ⁺	100 Fm 镆 5f ¹² 7s ² 257.10 ⁺	101 Md 钔 5f ¹³ 7s ² 258.10 ⁺	102 No 镎 5f ¹⁴ 7s ² 259.10 ⁺	103 Lr 镥 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² 260.11 ⁺

前 言

物理化学是化学最重要的基础学科之一。随化学学科的发展,化学与材料、生命、信息、能源等学科的相互渗透日益加深,物理化学的研究对象与其他学科的结合更加紧密,其他学科应用物理化学的理论与方法也日益普遍。在物理化学的学科边界日渐模糊的同时,我们仍发现物理化学无所不在:物理化学是用物理的方法研究化学问题,因其原理自成系统,已成为化学反应普遍遵循的平衡规律和速率规律的基础;现代化学以及物理、材料、生命、医药学等许多领域,都需要物理化学提供坚实的理论基础以及先进的实验研究方法和手段,物理化学已成为其他许多学科攻坚科学难关的武器库。据统计,1901~1988年获诺贝尔化学奖者共110位,其中近70位是物理化学家或从事物理化学领域研究的科学家。这表明,近90年来化学学科中最热门的课题和最引人注目的成就,60%集中在物理化学领域。

因此,物理化学仍是化学中一个活跃的研究领域,物理化学课程至今仍是国内外高等院校化学、化工、材料、生命、医药等类专业本科生的一门主干基础课,其基本原理和研究方法仍是课堂教学的基本内容。在长期的教学实践中,我们深感一本好的物理化学教材对于课程的教与学十分重要,在总结多年教学经验及参考国内外优秀教材的基础上,我们编写了这本《物理化学》。

全书分上、下册共十章。除绪论外,上册第1~6章分别为热力学第一定律及热化学、热力学第二定律、统计热力学基础、多组分体系热力学、相平衡和化学平衡。下册第7~10章分别为化学动力学、电化学、界面现象和胶体分散体系。其中化学动力学包括宏观反应动力学、反应速率理论及基元反应动力学;电化学含电解质溶液、电化学平衡及电极过程等内容;界面现象包括界面热力学和界面反应动力学两部分。

本书系统阐述了物理化学的基本概念、基本原理及基本研究方法,同时适当介绍与该学科知识密切相关的近代发展及在科研、生产中的应用,以体现基础与发展、宏观与微观、理论与应用的有机联系。如在热力学部分安排了非平衡态热力学基础一节,化学动力学部分对分子反应动态学做了简介。统计热力学基础单独设章并紧接在热力学第一、第二定律之后,以便后续各章运用其结论,这将加深学生对统计力学方法、分子微观运动特征与体系宏观性质间联系的理解。为适应动力学领域内对界面反应的研究越来越广泛和深入的趋势,我们将一些与界面性质相关的动力学内容,如气-固催化反应,液体表面反应和胶束催化反应等内容归并到界面现象一章中,便于学生在学习了必要的化学动力学及界面性质的知识后,更容易理解和掌握这些反应的动力学规律及有关解释,同时增强学生对不同学科知识的交叉渗透、相互促进、协同发展的认识。各章在阐述基本理论的同时,还注意通过典型例子介绍物理化学在实际中的应用,如光化学应用于不对称有机合成,电化学与金属的腐蚀及防腐蚀,化学电源及应用,表面活性剂在表面改性及改变反应速率和控制反应机理方面的应用,胶体稳定性及破坏的应用等。

为了让读者了解物理化学学科在化学以及人类自然科学发展中所起的重大作用,书后我们还选编了20世纪物理化学领域诺贝尔化学奖获奖情况。

为了解决目前课堂教学学时减少,而物理化学的基本概念和基本公式对于初学者又难以

理解掌握的矛盾，在教材的编写过程中，我们力图做到选材恰当，基本概念表达清晰准确，公式推导过程严谨简洁，文顺意畅。每章后除推荐精选的参考资料外，还有足够数量的习题供学生做必要练习，其中一部分综合习题有一定难度，以供学有余力的学生加深练习。同时还编写了与国家高教研究中心化学试题库物理化学组题形式、难度相当的自我检查题，供学生自查学习水平。这些将有利于学生通过教材加深对课堂授课内容的理解和应用。因此，该教材既保持了一定理论水准，又不失基础课教材便于教学及学生自学的特点。我们希望学生通过本教材的学习，既能完整、系统地掌握物理化学的基本理论和研究方法，又能对其发展和应用前景有所了解，为后续专业课学习和今后在相关领域的深入提高打下基础。

本书所用物理量的符号与单位均符合国家标准 GB 3100~3102—93《量和单位》。

本书编写分工如下：袁永明撰写第 1、2、5、8 章，薛英撰写第 3 章，胡常伟、童冬梅完成第 7 章，何玉萼撰写绪论和第 4、6、9、10 章，并对全书进行了统稿和规范。

在本书的编写过程中，我们得到了四川大学化学学院的大力支持，也得到了物理化学教研室许多同志的热情帮助和关心，尤其是鄢国森、田安民、罗久里、孙泽民、潘慰曾、罗寿辉、陈豫等教授，在我们长期的教学和科研实践中给予不断指导帮助，对此我们深表谢意。

限于作者水平，书中疏漏之处在所难免，恳请同行专家及读者批评指正。

编者

2005 年 10 月

目 录

上 册

绪论	1	1.6.4 热化学方程式	35
第1章 热力学第一定律及热化学	7	1.6.5 反应的标准摩尔焐变 $\Delta_r H_m^\ominus$	35
1.1 热力学常用的一些基本概念	7	1.7 反应焐的计算	36
1.1.1 体系与环境	7	1.7.1 赫斯 (Hess) 定律	36
1.1.2 状态与性质	7	1.7.2 物质的标准摩尔生成焐	37
1.1.3 状态函数的数学特征	8	1.7.3 物质的标准摩尔燃烧焐	39
1.1.4 状态方程式	10	1.7.4 键焐	39
1.1.5 过程与平衡	11	1.7.5 溶解焐和稀释焐	43
1.1.6 热和功	12	1.8 反应焐与温度的关系	44
1.2 热力学第一定律	13	1.9 绝热反应	46
1.2.1 第一定律的表述	13	本章学习要求	49
1.2.2 封闭体系内热力学第一定律的 数学表达式	14	参考文献	50
1.2.3 内能函数	14	思考题	50
1.2.4 体积功的计算、可逆过程的 概念	15	习题	51
1.2.5 焐 H	18	综合习题	55
1.3 热容量、关于热的计算	19	自我检查题	57
1.3.1 热平衡原理	19	第2章 热力学第二定律	59
1.3.2 热容量的定义	19	2.1 自发过程的共同特征——不可逆性	59
1.3.3 恒容热容 (C_V) 和恒压 热容 (C_p)	19	2.1.1 热传递过程	61
1.3.4 C_p 与 C_V 的关系	20	2.1.2 理想气体的恒温膨胀	61
1.3.5 相变热	21	2.1.3 化学反应过程	61
1.4 热力学第一定律对理想气体的应用	23	2.2 热力学第二定律	62
1.4.1 理想气体的内能和焐	23	2.2.1 开尔文 (Kelvin) 说法	62
1.4.2 理想气体的绝热过程	24	2.2.2 克劳修斯 (Clausius) 说法	63
1.4.3 绝热可逆过程与恒温可逆过程的 比较	27	2.3 卡诺循环	63
1.5 实际气体的内能和焐	28	2.3.1 卡诺循环	64
1.5.1 气体的节流膨胀——焦耳-汤姆逊 实验	28	2.3.2 卡诺定理及推论	66
1.5.2 实际气体 ΔU 和 ΔH 的计算	30	2.4 熵函数	67
1.6 化学反应的热效应——热化学	32	2.4.1 熵的引出	67
1.6.1 化学反应的热效应——恒容反应热 和恒压反应热	33	2.4.2 热力学第二定律的数学表达式—— Clausius 不等式	69
1.6.2 反应进度	33	2.4.3 熵增加原理——过程方向和限度的 判据	71
1.6.3 恒压反应热与恒容反应热的 关系	34	2.4.4 关于 $\Delta S_{\text{环}}$ 的计算原则	72
		2.5 熵变的计算	72
		2.5.1 简单 pVT 变化过程的熵变	72
		2.5.2 相变化过程的熵变	75
		2.6 热力学第三定律、化学反应的熵变	77
		2.6.1 热力学第三定律	77

2.6.2 物质的规定熵及标准熵	78	3.3.2 积分常数 C_1 和 C_2 的确定	122
2.6.3 化学反应的标准摩尔 熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$	79	3.4 玻尔兹曼统计	124
2.7 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	81	3.4.1 最可几分布	124
2.7.1 亥姆霍兹函数	81	3.4.2 α 、 β 值的确定	125
2.7.2 吉布斯函数	82	3.4.3 非定域粒子体系的玻尔兹曼 公式	126
2.7.3 变化方向和平衡条件的判据	83	3.4.4 玻尔兹曼公式的其他形式	127
2.8 ΔG 的计算	85	3.4.5 最可几分布与平衡分布	127
2.8.1 简单状态变化过程的 ΔG	85	3.5 配分函数	130
2.8.2 相变化过程的 ΔG	86	3.5.1 粒子配分函数	130
2.8.3 化学反应的 $\Delta_r G_m$	87	3.5.2 配分函数与热力学函数的关系	131
2.9 封闭体系的热力学关系式	89	3.5.3 配分函数的分离	132
2.9.1 组成不变的封闭体系的热力学 基本公式	89	3.6 配分函数的计算及其对热力学 函数的贡献	133
2.9.2 麦克斯韦关系式及其应用	90	3.6.1 平动运动	133
2.9.3 吉布斯函数与温度的关系——吉 布斯-亥姆霍兹方程式	93	3.6.2 转动运动	136
2.9.4 含熵偏导数	96	3.6.3 振动运动	138
* 2.10 非平衡热力学及耗散结构 理论简介	99	3.6.4 电子运动配分函数及热力学 性质	144
* 2.10.1 引言	99	3.6.5 核运动配分函数	145
* 2.10.2 熵流和熵产生	100	3.6.6 粒子的全配分函数	146
* 2.10.3 熵平衡方程	101	3.7 热力学定律的统计解释	146
本章学习要求	102	3.7.1 热力学第一定律的统计解释	146
参考文献	102	3.7.2 热力学第二定律的微观说明	148
思考题	103	3.7.3 热力学第三定律的统计解释	148
习题	104	3.8 量子统计	149
综合习题	108	3.8.1 玻色-爱因斯坦统计	150
自我检查题	109	3.8.2 费米-狄拉克统计	150
第3章 统计热力学基础	112	3.8.3 三种统计的比较	151
3.1 一些基本概念和数学准备	113	* 3.9 系综理论简介	152
3.1.1 概率	113	* 3.9.1 正则系综	153
3.1.2 宏观态和微观态	114	* 3.9.2 巨正则系综	155
3.1.3 统计体系的分类	115	* 3.9.3 三种系综的比较	156
3.1.4 粒子的运动形式及能级公式	115	本章学习要求	156
3.1.5 统计热力学的基本假定	117	参考文献	157
3.1.6 排列组合问题	117	思考题	157
3.1.7 斯特林近似公式	118	习题	158
3.1.8 拉格朗日 (Lagrange) 乘因子法	118	自我检查题	160
3.2 粒子体系的能量分布及微观状态数	119	第4章 多组分体系热力学	163
3.2.1 简单粒子体系	119	4.1 多组分体系组成的表示法	163
3.2.2 独立定位粒子体系的能量分布和 微态数	121	4.1.1 物质的量分数 x_B	163
3.3 玻尔兹曼熵定理	122	4.1.2 质量摩尔浓度 m_B	164
3.3.1 熵与热力学概率的关系	122	4.1.3 物质的量浓度 c_B	164
		4.1.4 质量分数 w_B	165
		4.2 多组分体系中物质的偏摩尔量和化 学势	165

4.2.1	偏摩尔量	165
4.2.2	偏摩尔量的集合公式	166
4.2.3	Gibbs-Duhem 公式	168
4.2.4	偏摩尔体积的求法	168
4.2.5	化学势的定义	170
4.2.6	化学势与相平衡判据	171
4.2.7	化学势与温度、压力的关系	171
4.3	实际气体、对比态定律	172
4.3.1	实际气体的压缩因子和状态方程	172
4.3.2	实际气体的等温线	174
4.3.3	范德华气体等温线	175
4.3.4	对比态定律	176
4.4	气体的化学势	179
4.4.1	理想气体的化学势	179
4.4.2	实际气体的化学势、逸度	180
4.4.3	实际气体逸度的计算	182
4.5	拉乌尔定律和亨利定律	184
4.5.1	Raoult 定律	184
4.5.2	Henry 定律	185
4.6	理想液体混合物	187
4.6.1	理想液体混合物的定义	187
4.6.2	理想液体混合物中各组分的化学势	188
4.6.3	理想液体混合物的热力学性质	188
4.7	理想稀溶液	190
4.7.1	稀溶液中溶剂的化学势	190
4.7.2	稀溶液中溶质的化学势	190
4.7.3	Henry 常数 $K_{B(x)}$ 与温度、压力的关系	192
4.7.4	Duhem-Margules 公式及应用	193
4.8	稀溶液的依数性	195
4.8.1	溶剂的蒸气压降低	196
4.8.2	溶剂的凝固点降低	196
4.8.3	溶剂的沸点升高	198
4.8.4	渗透压	199
4.9	非理想溶液	201
4.9.1	活度的概念	202
4.9.2	非理想溶液中各组分的化学势和标准态	202
4.9.3	活度的计算	204
* 4.9.4	渗透系数	207
4.10	超额函数	208
4.10.1	超额热力学函数	208
4.10.2	正规溶液和无热溶液	209
本章学习要求		211

参考文献	211
思考题	212
习题	212
综合习题	214
自我检查题	216
第 5 章 相平衡	219
5.1 相、组分、自由度	219
5.1.1 相	219
5.1.2 独立组分 (组分)	220
5.1.3 自由度	221
5.2 相律	221
5.2.1 多相体系平衡的一般条件	221
5.2.2 Gibbs 相律推导	222
5.3 单组分体系	224
5.3.1 单组分体系相图	224
5.3.2 单组分体系的两相平衡—— 克拉贝龙方程式	225
* 5.3.3 二级相变	228
5.4 完全互溶二组分体系的气-液平衡	230
5.4.1 理想液体混合物	230
5.4.2 非理想液体混合物	232
5.4.3 精馏原理简介	234
5.5 液相部分互溶和完全不互溶的二组分体系	236
5.5.1 液相部分互溶体系	236
5.5.2 完全不互溶的双液体系	238
5.6 二组分体系固-液平衡	238
5.6.1 固相完全不互溶	239
5.6.2 固相部分互溶	243
5.6.3 固相完全互溶	244
5.7 三组分体系	245
5.7.1 等边三角形坐标法	245
5.7.2 部分互溶三液体系的液-液平衡	248
5.7.3 两盐-水体系的固-液平衡	250
5.7.4 三组分低共熔混合物的相图	252
本章学习要求	253
参考文献	254
思考题	254
习题	254
综合习题	261
自我检查题	262
第 6 章 化学平衡	265
6.1 化学反应的方向和平衡判据	265
6.1.1 化学反应的方向和平衡判据	265
6.1.2 有限反应体系反应过程的 $G-\xi$	

曲线分析	267
6.1.3 化学反应的平衡常数及化学反应 等温式	269
6.2 平衡常数的表达式	270
6.2.1 气相反应	270
6.2.2 液相反应	272
6.2.3 复相化学反应	274
6.3 平衡常数的实验测定及平衡组成的 计算	275
6.3.1 平衡常数的实验测定	275
6.3.2 平衡组成的计算	275
6.4 平衡常数的热力学计算	278
6.4.1 标准摩尔生成 Gibbs 函数 $\Delta_f G_m^\ominus$	278
6.4.2 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$ 的计算	280
6.5 平衡常数的统计热力学计算	283
6.5.1 化学反应体系的公共能量标度	284
6.5.2 平衡常数的统计表达式	286
6.5.3 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$ 的计算	287
6.5.4 平衡常数的统计计算	288
6.6 各种因素对化学平衡的影响	291
6.6.1 温度对平衡常数的影响	292
6.6.2 压力对化学平衡的影响	296

6.6.3 气相反应中加入惰性组分对化 学平衡的影响	298
6.7 复杂反应体系的化学平衡	301
6.7.1 同时平衡	302
6.7.2 反应的耦合	303
6.7.3 高压下的气相反应	304
本章学习要求	305
参考文献	306
思考题	306
习题	307
综合习题	311
自我检查题	313
本书采用的符号	317
物理化学(上册)习题参考答案	319
附录	329
I 常用的数学公式	329
II 常见物质的热力学数据	331
III 中华人民共和国法定计量单位	347
IV 一些物理和化学的基本常数	349
V 常用的换算因子	349
VI 物理化学及分子物理学中常用的量和 单位	350

下 册

第7章 化学动力学基础	1
第8章 电化学	103
第9章 界面现象及界面反应动力学	189

第10章 胶体分散体系及基本特征	253
诺贝尔化学奖与物理化学学科发展	291
物理化学(下册)习题参考答案	295

绪 论

1. 物理化学及主要研究内容

化学变化本质上就是组成物质分子的原子或原子团重新组合形成新的物质分子的过程。化学变化过程中，分子中一些化学键被破坏，形成了新的化学键，各种物质微粒的微观状态和能量也发生了变化。

观察任何化学变化都会发现，化学反应总伴随着这种或那种物理现象，如反应体系的体积或压力变化，吸收或放出热量，电阻或电导改变，特征吸收波长或吸光度改变，电池中自发化学变化产生电流或电位差等，而物理的力、热、光、电场和磁场等的作用也会引起相关的化学变化，如金属氧化物或金属盐的热分解，有机物的光解，水的电解等。

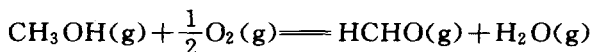
人们从物理现象和化学变化间的联系入手，研究化学变化的规律，逐渐形成了化学的一个分支学科——物理化学。物理化学是运用物理学等基础学科的理论 and 实验方法，研究化学反应普遍遵循的平衡规律和速率规律的学科。

作为一门基础学科，化学是在原子、分子及分子以上层次研究物质的形成与转化、分离与分析、结构与形态、功能与应用，以及复杂体系化学过程的科学，作为化学学科的一个分支，物理化学的主要任务是研究和解决以下三个方面的问题。

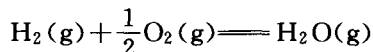
(1) 化学变化的方向和限度 一个化学反应在指定的条件下能否向预期的方向自动进行？如能自动进行，可以进行到什么程度？反应条件如温度、压力或浓度等变化，对反应自动进行的方向和限度有什么影响？反应进行过程中能量变化的数量关系如何？我们可以从体系获得或需给体系提供多少能量？如何设计化学反应以提高能量利用率？这一类有关化学反应方向及平衡的问题是由物理化学中的一个分支——化学热力学研究解决。化学热力学的成果将为化学反应投入实际应用的可能性提供理论依据。

今天人们再也不会坐等“点石成金”，化学热力学的分析表明，常温常压下石墨碳不可能自动转变为金刚石碳。但热力学的分析还表明，常温下若压力提高到 $1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ 以上就有可能实现这一转变。事实上在获得这样高压的实验装置中已成功实现了这一转变。

又如甲醇脱氢制甲醛，化学热力学的分析表明，常温常压下反应的趋势很小，甲醇的转化率不到 1%。但若体系中添加适量氧气（空气），甲醇将部分氧化脱氢



在同样的温度压力条件下，甲醇的转化率几乎达到 100%。这是因为体系中同时发生了如下反应



此反应使体系中 H_2 的浓度降至极低，甲醇将不断生成甲醛，这就是目前工业上所采用的甲醇部分氧化脱氢制甲醛的生产工艺。

(2) 化学反应的速率和机理 若化学反应在一定的条件下可以自动进行，那么反应进行的速率怎样？反应经历了什么样的详尽步骤（机理）？改变反应条件，如温度、浓度及使用催化剂等，反应的速率和机理又将怎样变化？如果体系中可能同时发生几个反应，怎样控制

反应条件以抑制副反应,使主反应按预期的速率进行?这类有关化学反应速率和机理的问题由化学动力学研究解决。化学动力学的任务就是把热力学上可能发生的反应变为现实。

前面提到的甲醇部分氧化脱氢制甲醛的反应,虽然常温常压下热力学趋势很大,但若检测放置在空气中的甲醇却难以发现有甲醛的生成。化学动力学的研究还表明,在此条件下反应速率很低,没有实际应用价值,但若加入催化剂并适当提高反应温度,反应将以显著的速率进行并获得经济效益。

(3) 物质结构和反应性能间的关系 不同的化学反应有不同的热力学趋势和反应速率,这显然是因为反应参与物有不同的微观结构。研究物质内部结构与反应性能间的关系,总结规律并指导新物质的合成,不仅可以认识化学变化的本质,还可以预测一定条件下物质通过化学反应其结构会发生怎样的变化,生成的产物会具有什么样的特性,这样就有可能设计并合成出具有各种特殊性能的新材料、新产品。研究原子、分子和晶体的微观结构,研究原子和分子的运动规律,研究物质结构和反应性能间的关系,由物理化学的另一个分支——结构化学承担。

物理化学三个基本研究方向取得的成果,在指导人们科学地利用化学反应,高效、节能、环保、快速地实现化学反应,促进人类社会进步、促进经济和自然科学发展方面起了重要作用。

2. 物理化学的近代发展

随着科学与工程技术的发展,物理化学的三个组成部分在近代也取得较大的发展^①。总的趋势是宏观研究与微观研究相结合,但更多地向微观层次深入;体相研究与表面相研究相结合,但更多地向表面延伸;在微观研究领域,表现出静态观测与动态观测相结合,但更多地向动态研究转移;理论与实践结合更紧密并进入更高层次,对内发展新方法,开拓新的应用途径,对外解决其他学科的重大问题。

经典的化学热力学处理宏观平衡态体系,它不能给出体系宏观性质与微观状态间的联系,也不能解释宏观现象的微观本质。利用物理学中的统计力学原理,处理由大量物质微粒组成的宏观聚集体系,通过对微量量求统计平均,从而导出体系的宏观热力学性质,并对热力学定律进行微观说明,这就是联系宏观与微观的平衡态统计热力学。

经典热力学的原理可以解释不需要和外界进行物质交换和能量交换就能维持其结构体系的特征。而自然界的实际体系通常需要不断和外界进行物质和能量交换,即在开放和非平衡下才能形成和维持。如生物体需时刻从外界摄取氨基酸、空气和水等,并把众多无序的小分子合成为排列相对有序的复杂蛋白质大分子以维持生命。从孤立体系到开放体系,从平衡态到非平衡态,热力学理论和方法的拓展和延伸,逐步发展形成了非平衡态热力学及非平衡态统计力学。在其发展和形成过程中,普里高京(I. Prigogine, 1917~1998, 比利时)做出了重大贡献。他提出的有关非平衡态涨落及耗散、非平衡态相变及自组织结构的形式,对非平衡态及不可逆过程的特征性能具有重大意义。他因创建了耗散结构理论,曾获得1977年诺贝尔奖。

继后,普里高京及其学派,又把不可逆过程热力学推广到非线性区域,从而建立了非线性非平衡态热力学。

随着物理学、结构化学、近代仪器分析技术和计算机的发展,从实验手段到理论基础,物质结构的研究已从原子扩展到分子、分子片、超分子、宏观或介观聚集态以及复杂高级结构水平,对化学反应的研究也进入微观层次。

^① 梁文平, 杨俊林, 陈拥军, 李灿. 新世纪的物理化学——学科前沿与展望. 北京: 科学出版社, 2004.

结构化学中比较成熟的是原子结构和晶体结构。近年来由于高水平光谱、现代波谱、电子能谱、显微成像、核磁共振等技术与理论的发展,对于确定分子结构,特别是大分子和复杂分子的空间结构起了很好的推动作用。例如在结构化学的支持下,生物科学获得了有关蛋白质和核酸片段空间结构最完整的信息,在突破分子层次后,进入了以基因为中心的研究领域,从研究生物和生物分子进入到创造新生物和新生物分子的发展阶段。物理化学参与并促进了化学生物学的形成和发展。

利用激光交叉分子束技术研究分子的态-态反应,使化学动力学从研究宏观速率现象和速率测定,不仅扩展到基元反应,还进一步深入到分子层次和量子层次,成功跟踪了分子内和分子间能量的转移,实现了对一些反应微观过程的控制。使传统化学动力学的研究目标从反应的唯象速率进展到反应的本质即化学键的具体变化机制,从而演变为以化学键及其变化进行直接观察和操纵为目的的分子反应动力学。美籍华人李远哲教授因在这一领域开创性的杰出工作曾获 1986 年诺贝尔化学奖。

近代表面分析技术,如紫外及 X 射线电子能谱,低能电子衍射,红外、拉曼光谱以及 20 世纪 80 年代以后发展起来的扫描隧道显微技术、原子力显微技术、非线性光学技术等,已成为人们探索物质表面结构的有力武器,帮助人们在原子、分子水平上揭示和阐述各相关学科中遇到的科学问题,人们实现了“看到”并“操纵”原子和分子,使现代表面化学日渐成熟。

如在化学动力学中,各种近代表面分析技术已不仅用于研究催化剂的表面结构,还用于研究反应条件下催化剂表面结构的重构,表面物种及转化的动态过程,确定反应速率和反应选择性的控制机理,获取催化剂和催化反应进程的实时、实态信息和图像。随着对催化剂和催化作用在分子水平上信息的不断积累,物理化学对化学反应的指导和预测作用日益增强。

扫描隧道显微镜以及随后衍生出来的各种扫描探针显微仪具有原子级的空间分辨能力,将人们的研究对象延伸到单个原子和分子水平,使对纳米尺度的各种化学问题研究成为可能,由此发展了作为材料化学和物理化学的一个前沿交叉学科——纳米化学。

如对原子力显微镜的“针尖”进行各种化学修饰,使其具有化学识别和化学响应功能,用于研究纳米尺度的表面化学问题:表面局域酸碱解离,给出表面解离常数;自组装单分子膜中的电化学反应,给出微区氧化-还原性质;通过测量氢键强度,确定各种相互作用:抗原-抗体作用, DNA 互补碱基对间相互作用,双电层力,疏水作用等;通过针尖诱导表面发生限域化学反应,用于超高密度的信息存储或纳米结构加工,构筑各种可控纳米结构等。

随化学、生物、材料及其他自然科学研究方法的日趋微观化,理论及计算化学作为研究分子内和分子间相互作用最基础的科学,在解释和预测小分子和中等大小分子的基态,激发态电子结构和化学性能方面也取得瞩目成绩。1998 年诺贝尔化学奖授予给量子化学家卡尔(W. Kohn)和波普(J. A. Pople)以表彰他们在这一领域的杰出贡献。近年来已开始向创建多参考组态电子相关、激发态和相对论效应的新理论,建立新的多层次不同精度的组合型计算方法方面发展,使大分子体系结构的优化设计和功能模拟的可靠计算已成为可能。建立和发展适用于复杂化学体系的理论和方法,以逐步精确模拟生物、材料和催化体系的介观和宏观性质,开展功能材料、高性能高选择催化剂以及创新药物的优化、设计和筛选,将是理论和计算化学在 21 世纪初的发展目标。

作为一门基础理论课,物理化学课程主要涉及宏观化学热力学和化学动力学的内容。结构化学另设课程开出。物理化学学科的近代发展将在专业基础课及研究生课中开出。

3. 物理化学的研究方法

同其他自然科学一样,物理化学学科的形成和发展过程也遵循“实践-理论-再实践”这

一循环反复、不断深化、不断发展的科学认知规律，对于自然科学适用的研究方法同样也适用于物理化学。由于学科的特殊性，物理化学还有其特定的研究方法，这就是热力学方法、统计力学方法、动力学方法和量子力学方法。

(1) 热力学方法 热力学方法研究的对象是由大量物质微粒组成的宏观物质体系。它以热力学三大实验定律为基础，由实验直接可测的宏观热力学量如温度 T 、压力 p 、体积 V 等，以及在此基础上经数学处理、严格定义的一系列导出热力学量，如焓 H 、熵 S 、Gibbs 函数 G 、Helmholtz 函数 A 和化学势 μ 等来描述体系的宏观状态，或由其改变来描述体系状态的变化，从而得出一定条件下体系的状态发生变化时体系与环境交换的能量，体系状态变化过程自动进行的方向和限度。因热力学方法是以宏观热力学量（化学热力学中也称为热力学函数或状态函数）及其改变来描述体系的宏观状态及状态变化的规律，所以热力学方法通常又称为状态函数法，它是一种宏观的研究方法。

热力学方法建立在实验及实验定律的基础之上，数学处理严谨，因此所得的结论具有普遍性和可靠性。经典热力学方法只适用于平衡态，因体系处于平衡态，其宏观状态一定，宏观热力学量才具有确定值。体系的状态发生改变，宏观热力学量的改变值也是确定的。热力学方法的结论具有统计平均的意义，它代表大量物质微粒的宏观行为，因此不适用于个别粒子的个体行为。

热力学方法是一种宏观演绎的方法，它具有两个显著的特点，即不涉及物质的任何微观性质，也不涉及状态变化的机理及变化的速率。这些特点也决定了它的优点和局限性。

用热力学方法处理平衡态问题十分简便。它不需要物质微观结构的知识，也不必考虑过程的细节，由直接可测物理量 T 、 p 、 V 和能量等的变化就可推知体系其他热力学函数 H 、 S 、 G 等的改变，而这些量的改变值只与过程的始、终态有关，与变化的途径无关。

因热力学方法不涉及物质的微观结构和速率（即不考虑时间概念），因此它只能告诉我们，一定条件下变化能否发生和可以进行到怎样的程度，但不能告诉我们发生变化的根本原因，也不能告诉我们变化的详尽机理和变化所需的时间，即热力学方法只能帮助我们认识现象，而不能从微观上解释这些现象的本质及说明其内在联系。

(2) 统计力学方法 统计力学方法仍然以大量物质微粒组成的宏观物质体系作为研究对象。它由单个粒子（分子、原子等）运动遵循的力学规律得出其微观运动的特征，如速度、动量、能量、频率等，并在统计原理的基础上，运用力学规律对其微观量求统计平均，得出大量粒子的平均行为，从而得出体系的宏观性质以及对宏观热力学定律进行微观解释。

统计力学方法是一种微观的方法。统计力学方法的研究结果可以加深我们对宏观现象本质的认识和正确解释宏观定律，并提供了预测物质特征及过程变化特征的广泛可能性。

用统计力学方法处理问题时，还必须具备有关物质结构的知识。由于人们对物质结构的认识还在不断深化之中，目前提出的物质结构模型还需不断加以完善，因此统计力学方法所得的结论具有一定近似性。对于理想的简单分子体系，所得的结果能较好地与实验结果吻合，但对于复杂分子体系，特别是凝聚体系，运用统计力学方法处理还存在着困难。因此，在一些领域内，统计力学方法还不能代替经典的热力学方法和实验。

(3) 动力学方法 动力学方法用于处理非平衡态体系状态变化的速率和机理问题。利用物理学的实验方法，对一定条件下体系中各稳定物种或中间短寿命活泼物种浓度随时间的变化进行动态监测，从而得出有关化学反应的动力学特征、反应条件对反应速率的影响及有关反应机理的信息。

动力学方法是一种动态的研究方法，所得结果的可靠性主要取决于实验研究方法和实验仪器的先进性，动力学模型的合理性及对物质结构的认识。近年来，由于实验研究方法和技

术的不断改进,不仅可对快速反应,如质子传递、光分解、化学异构等反应进行动力学测量,甚至还可以在原位和实时地跟踪分子反应的细节,为研究化学反应机理提供了前所未有的新信息。

(4) 量子力学方法 量子力学方法是以单个粒子(分子或原子)为研究对象,通过求解单个微观粒子运动遵循的波动方程——薛定谔(Schrödinger)方程,得出单个粒子的波函数及能级,并结合光谱数据得到单个粒子的运动特征。量子力学方法是一种微观的方法。

在物理化学课程有关化学热力学和动力学内容的学习中,主要运用热力学、统计力学和动力学方法,量子力学方法将在结构化学课程中采用。

4. 物理化学课程的学习方法

作为一门基础理论学科,物理化学的内容丰富,知识结构严谨,近代发展很快,与其他基础学科的渗透越来越广泛,对其深入发展的促进作用越来越显著。通过物理化学课程的学习,学生不仅可以掌握物理化学的基本原理和基本计算方法,科学地分析化学反应的可能性、现实性以及发生化学反应的内在原因,加深对化学变化一般规律认识,还能从实验现象归纳、演绎上升为理论,再回归解释和预测现象、指导实验这一知识不断深化、完善的过程中,受到科学思维方法和科学研究综合素质的初步训练,使学生在善于思考、学以致用、开拓创新等方面得到提高。

如何通过物理化学课程的学习达到以上目的,如何学好物理化学,下面仅提出几点参考意见。

(1) 重视课堂教学环节,提高学习效率 物理化学是一门理论性较强的基础课,学生通过教师课堂教学掌握基本内容尤为重要。尽管目前教学手段多样,甚至可以通过多媒体课件或网络获取国内外著名大学教学名师的教案,但仍不能取代课堂授课。教师授课过程中,不仅融合了自身对知识的理解和体会,还融合了科学研究中积累的创新知识、科学思维方法和学科前沿进展内容等。授课内容经教师精心组织和表达,知识主线清晰,突出了重点,化解了难点,更易于理解和接受,其学习效果是自学书本或教案无法替代的。因此,课堂授课是学生获取知识最有效的途径,应自觉听好每一堂课。

(2) 准确理解和掌握有关的基本概念和术语 由于物理化学原理自成体系,学习中会涉及许多新的概念和术语。首先要弄清楚为什么要提出这些概念,这些概念和术语是如何定义的,它们之间有什么区别和联系,运用这些概念在什么条件下可以解决什么问题等。只有真正搞清楚了这些问题才能准确无误地掌握并运用这些概念去处理实际问题。

(3) 准确掌握和运用物理化学中有关定律和公式 物理化学中有关化学变化的基本规律通常是以定量的数学关系式进行表达的,与其他课程相比,公式特别多,又特别复杂,这是初学者感到物理化学特别难学的主要原因。但这正好表明物理化学中对化学变化规律的描述更严格、更科学,因为越是科学的知识,定量化程度越高。学习过程中应注意掌握为解决什么问题而导出该公式,公式推导的重要步骤依据了什么原理或实验定律,使用了什么数学处理方法,公式涉及的物理量是什么量纲,还应特别注意导出过程中引入了什么近似或限制条件,最后还应掌握有关公式的物理意义,记忆公式的数学表达式,通过例题了解公式的应用。只有这样才能记得住、用得对。否则只记住公式的形式,不加分析、不分条件乱代公式,往往会得出错误的结论。

(4) 重视实践学习环节 学习知识的目的在于应用。在校期间,除注重实验外,做习题练习是运用知识解决实际问题的基本手段。认真完成一定数量的物理化学习题,不仅可以加深对课堂学习的物理化学基本原理的理解、熟练准确地运用基本公式进行计算,同时对于培养自己独立思考、提高分析解决实际问题 and 准确运算的能力都是十分重要的。在做习题前,

应先复习课堂讲授内容，解题过程中应阐明每一步的理论依据，给出正确的计算公式，代入数据计算得出结果。解题后要进行必要的小结或讨论，对不同类型题目的解法加以比较，才能做到举一反三，收到实效。

(5) 注重对知识系统的归纳、总结和比较，积极主动培养自学能力 物理化学是一门知识结构十分严谨的学科，学习中应经常归纳总结，掌握规律。学完一章后应主动进行小结，找出节和节、节和章及章与章间的联系，使知识系统化、连贯化。还应注意分析比较与前继课程所学知识的联系，深化及交叉渗透的情况。学生除通过课堂讲授获取知识外，还应根据自身能力自学教学参考书，阅读教学参考文献，参加有关的专题讲座，做出读书笔记或撰写小论文。只要认真这样做了，就可以达到启发思维，拓宽知识面，提高自学能力的目的。学生在校学习的时间很有限，自学将是学生今后获取知识的主要途径。不论今后向什么方向发展，只有具备了一定的自学能力，才有可能较好解决离开学校后所面临的再学习提高问题。

学习方法应因人而异，以上介绍的几点仅供学习者参考，相信经过自身努力，大家是可以学好物理化学这门课的。

第 1 章 热力学第一定律及热化学

The First Law of Thermodynamics and Thermochemistry

1.1 热力学常用的一些基本概念

Some Basic Concepts in Thermodynamics

热力学从经验总结出的三大定律出发,通过严格准确的逻辑推理来推求体系宏观性质的变化,得出许多重要结论。在逻辑推理过程中常常使用到一些基本概念,其中一些已成为热力学中的专门术语。掌握这些基本概念对于准确领会热力学的基本原理是十分重要的。

1.1.1 体系与环境

在进行观测或实验研究时,首先必须把观测或研究的对象(包括一定的物质和空间)与周围区分开来,这被区分出来的研究对象称为体系(system),有时我们强调称它为热力学体系;而与体系密切相关的周围部分(有限空间)称为环境(surroundings)。体系与环境的划分是为了研究问题的方便人为划定的,是相对的,并不是固定不变的。体系与环境之间的相互关系主要是进行物质交换和能量交换。根据体系与环境之间是否有物质交换和能量交换把体系分为三类。

(1) 隔离体系 又称孤立体系(isolated system),体系与环境之间既无物质交换,也无能量交换。

(2) 封闭体系(closed system) 体系与环境之间只有能量交换,但无物质交换。

(3) 敞开体系(open system) 体系与环境之间既有能量交换,也有物质交换。

例如,研究水的蒸发过程,如图 1-1 所示。图(a)用电阻丝加热水,水吸收热量,一部分蒸发变为水蒸气。当把“容器内的水”视为体系时,则体系与环境(空气与电阻丝)间既有能量交换又有物质交换,这种体系为敞开体系。图(b)用电阻丝加热水,如果把“水和蒸发到空中的水蒸气”一起视为体系,则体系与环境之间就只有能量交换而无物质交换,这种体系为封闭体系;但是,如果把水放置在一个绝热容器内让其蒸发,如图 1-1(c),“容器内的水和水蒸气”与环境之间既无物质交换又无能量交换,这种体系就是一个孤立体系。

孤立体系在热力学中是一个十分重要的概念,但这是一个相对的概念。绝对的孤立体系在实际生活中是不存在的,因为体系与环境之间的能量交换不可能完全避免,只能尽可能地减小。此外,体系与环境之间一般有确定的边界,这个边界可以是实际存在的,如图 1-1(a),容器壁和气-液界面就是体系与环境的边界,而图 1-1(c),容器壁就是体系与环境的边界;也可以是假想的,如图 1-1(b),水蒸气弥散在空气中,可以假想水蒸气与周围空气之间有一界面。

1.1.2 状态与性质

一个热力学体系在一定条件下,它的温度 T 、压力 p 、体积 V 、浓度 c 、黏度 η 、……这些宏观物理量有完全确定的值,这时称体系处于一定的状态。因此,状态是体系所有宏观性质(包括物理性质和化学性质)的综合表现,而 T 、 p 、 V 、 c 、 η 、……称为体系的性质。