

气旋学辞典 地理学家辞典 海洋科学
辞典 人文地理学辞典 自然地理学辞
典 邮政辞典 公路工程辞典 管道
运输辞典 水路运输辞
典 铁路辞典 生物学辞典 生物
遗传辞典 古生物学辞
典 生物技术辞典 化
学家辞典 物理化学辞
典 有机化学辞典 化学元素辞典
建筑设计辞典 外国
建筑艺术辞典 雕塑艺术辞典

物理 化学 辞典

XUESHENG SHIYONG GONGJU SHU **CIDIAN** XUESHENG SHIYONG GONGJU SHU

学生实用工具书

林茵 李想 主编

- 一套学生必备的书!
- 一套教师必用的书!!
- 一套图书馆必藏的书!!!
- 一套让您受益无穷的书!!!!
- 一套让您从此真正减负的书!!!!!!

工艺美术辞典 绘画艺术辞典 建筑艺
术辞典 体育史辞典 球类运动辞典
武术运动辞典 体育组织辞典 田径运
动辞典 大众体育运动辞典 水上、冰
上运动辞典 明代历史辞典 宋代历史
辞典 先秦历史辞典 元代历史辞典
秦汉历史辞典 清代历史辞典 隋唐五
代历史辞典 三国两晋南北朝历史辞典

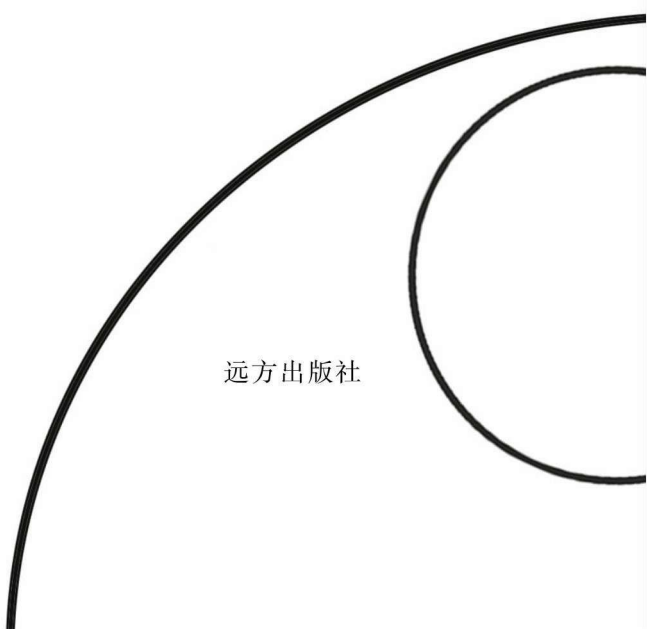
■ 远方出版社

学生实用工具书

物理化学辞典

林茵 李想 主编

远方出版社



图书在版编目(CIP)数据

物理化学辞典/林茵,李想主编. —呼和浩特:远方出版社,2007.

11

(学生实用工具书)

ISBN 978-7-80595-982-5

I. 物... II. ①林... ②李... III. 物理化学—青少年读物 IV.
064—49

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 087249 号

学生实用工具书 物理化学辞典

主 编	林茵 李想
出 版	远方出版社
社 址	呼和浩特市乌兰察布东路 666 号
邮 编	010010
发 行	新华书店
印 刷	廊坊市华北石油华星印务有限公司
开 本	787×1092 1/32
印 张	230
字 数	6000 千
版 次	2009 年 2 月第 1 版
印 次	2009 年 2 月第 1 次印刷
印 数	5000
标准书号	ISBN 978-7-80595-982-5
总 定 价	1286.00 元(共 50 册)

远方版图书,版权所有,侵权必究。

远方版图书,印装错误请与印刷厂退换。

前 言

当今社会已经进入迅猛向前发展的阶段,而社会发展是否进入高级阶段的一个重要标志就是看教育在这个国家所占的比重。在我国,教育一直占据着举足轻重的地位;从二十世纪末开始提出素质教育这一概念到今天,我国的教育发展取得了举世瞩目的成就。然而随着社会的更加快速的发展,不进步就意味着退步,所以教育在不断地进行改革,例如在学生的知识体系如何构建、教学理念如何创新以及素质教育的深入研究等方面。还有提高学生的全面素质,建立知识和谐型社会,这些都是全民普遍关注的问题在很大程度上引起人们的思索。

教育是提高国民素质和培养新世纪人才的重要手段。为全面提高教育质量,向广大学生提供高品位、高质量的精神食粮,为他们的成长和发展打下坚实的基础。同时,为了更好地贯彻“十一五”精神,更好地面对目前我们探讨的一系列问题,我们特推出此套学生实用工具书,包括历史、文学、体育、建筑、艺术、生物、地理、化学、戏剧、交通等多个学科和领域。各学科以实用为标准,进行科学的分类,力争将各个学科的知识进行归纳、整理,提炼出知识点、重点、难点。

本套丛书知识覆盖面广,而且深入浅出,通俗易懂并兼具知识性与实用性,是学生学习各种知识过程中不可或缺的一套实用工具书手册。

在本套丛书的编写过程中,我们得到了许多专家及学者的指导和帮助,在此表示衷心的感谢。

编 者

目 录

物理化学	1
结构化学	6
量子化学	11
化学键	14
共价键	16
离域键	17
定域键	18
离子键	19
金属键	20
配位键	21
键能	22
热力学系统	23
功	24
热	25
焓	26

熵	27
内 能	29
热力学第一定律	30
热力学第二定律	31
热力学第三定律	33
热力学状态	34
热力学系统	36
热力学平衡	37
热力学温标	39
能斯脱热定理	40
不可逆过程热力学	41
溶 液	43
水	46
离子半径	48
共价半径	49
范德瓦耳斯半径	50
分子对称性	51
不稳定分子	53
晶体化学	55
晶 体	63
晶体学点群	64
空间群	66
结晶机制	67

单晶生长法	69
晶体物理性质	71
晶体结构测定方法	73
晶体结构数据库	74
多晶型现象	75
同晶型现象	76
表面晶体学	77
凝聚态化学	80
半导体化学	82
化学动力学	83
热化学	85
光化学	88
电化学	92
光电子能谱	94
质谱法	96
电子显微镜	100
放射性	104
衰 变	107
活 度	108
放射性元素	110
天然放射性元素	111
天然放射性元素种类	113
铀化合物	128

人工放射性元素	132
空位元素	134
锕系元素	135
超铀元素	138
裂变化学	144
热原子化学	147
放射分析化学	149

物理化学

物理化学是化学的一门分支学科；在日常的生活当中，物理为化学是以物理的原理和实验技术为基础，研究化学体系的性质和行为，发现并建立化学体系的特殊规律的学科。随着科学的迅速发展和各门学科之间的相互渗透，物理化学与物理学、无机化学、有机化学在内容上存在着难以准确划分的界限，从而不断地产生新的分支学科，例如物理有机化学、生物物理化学、化学物理等。物理化学还与许多非化学的学科有着密切的联系，例如，冶金学中的物理冶金实际上就是金属物理化学。一般公认的物理化学的研究内容大致可以概括为三个方面：

①化学体系的宏观平衡性质 以热力学的三个基本定律为理论基础，研究宏观化学体系(含有数量级为 10^{23} 个分子的体系)在气态、液态、固态、溶解态以及高分散状态的平衡物理化学性质及其规律性。在这一情况下，时间不是一个变量。属于这方面的物理化学分支学科有化学热力学、溶液、胶体和表面化学。

②化学体系的微观结构和性质 以量子理论为理论基础，研究原子和分子的结构，物体的体相中原子和分子的空间结构、表面相的结构，以及结构与物性的规律性。属于这方面的物理化学分支学科有结构化学和量子化学。

③化学体系的动态性质 研究由于化学或物理因素的

扰动而引起体系中发生的化学变化过程的速率和变化机理。在这一情况下,时间是重要的变量。属于这方面的物理化学分支学科有化学动力学、催化、光化学和电化学。

一般认为,物理化学作为一门学科的形成是从 1877 年德国化学家 W. 奥斯特瓦尔德和荷兰化学家 J. H. 范托夫创刊德文的《物理化学杂志》开始的。从这一时期到 20 世纪初,物理化学以化学热力学的蓬勃发展为其特征。热力学第一定律和热力学第二定律被广泛应用于各种化学体系,特别是溶液体系的研究。J. W. 吉布斯对多相平衡体系的研究和范托夫对化学平衡的研究,S. A. 阿伦尼乌斯提出电离学说,W. H. 能斯脱发现热定理都是对化学热力学的重要贡献。当 1906 年 G. N. 路易斯提出处理非理想体系的逸度和活度概念以及它们的测定方法之后,化学热力学的全部基础已经具备。M. von 劳厄和 W. H. 布喇格对 X 射线晶体结构分析的创造性研究为经典的晶体学向近代结晶化学的发展奠定了基础。阿伦尼乌斯关于化学反应活化能的概念以及 M. 博登施坦和能斯脱关于链反应的概念对后来化学动力学的发展也都作出了重要贡献。

20 世纪 20—40 年代是结构化学领先发展的时期,这时的物理化学研究已深入到微观的原子和分子世界,改变了对分子内部结构的复杂性茫然无知的状况。1926 年,量子力学研究的兴起,不但在物理学中掀起了高潮,对物理化学研究也给以很大的冲击。尤其是在 1927 年,W. H. 海特勒和 F. W. 伦敦对氢分子问题的量子力学处理为 1916 年路易斯提出的共享电子对的共价键概念提供了理论基础。1931 年 L. C. 鲍林和 J. C. 斯莱特把这种外理方法推广到其他双原子分子和多原子分子,形成了化学键的价键方法。1932 年,R. S. 马

利肯和 F. H. 洪德在处理氢分子的问题时,根据不同的物理模型,采用不同的试探波函数,从而发展了分子轨道方法。价键法和分子轨道法已成为近代化学键理论的基础。鲍林等提出的轨道杂化法以及氢键和电负性等概念对结构化学的发展也起了重要作用。与此同时, M. 波拉尼和 H. 艾林根据伦敦的计算绘制了 $\text{H} + \text{H}_2$ 体系的反应势能面,从而提出反应速率的过渡态理论。这个理论至少在原则上可以只根据参加反应的分子结构数据计算反应速率。在这个时期,物理化学的其他分支也都或多或少地带有微观的色彩,例如由 C. N. 欣谢尔伍德和 H. H. 谢苗诺夫两个学派所发展的自由基链式反应动力学, P. 德拜和 E. 休克尔的强电解质离子的互吸理论,以及电化学中电极过程研究的进展——氢超电压理论。

第二次世界大战后到 20 世纪 60 年代期间,物理化学以实验研究手段和测量技术,特别是各种谱学技术的飞跃发展和由此而产生的丰硕成果为其特点。电子学、高真空和计算机技术的突飞猛进,不但使物理化学的传统实验方法和测量技术的准确度、精密度和时间分辨率有很大提高,而且还出现了许多新的谱学技术。例如从 20 世纪 40 年代中开始陆续出现的电子自旋共振、核磁共振谱、X 射线光电子能谱、紫外光电子能谱、穆斯堡尔谱学以及闪光光解、激波管和温度跃升等弛豫方法的相继问世,光谱学和其他谱学的时间分辨率和自控、记录手段的不断提高,使物理化学的研究对象超出了基态稳定分子而开始进入各种激发态的研究领域。这样首先使光化学获得了长足的进步,这是因为光谱的研究弄清楚了光化学初步过程的实质,其次是促进了对各种化学反应机理的研究,因为这些快速灵敏的检测手段能够发现反应过

程中出现的暂态中间产物,使反应机理不再只是从反应速率方程凭猜测而得出的结论。这些检测手段对化学动力学的发展也有很大的推动作用。

先进的仪器设备和检测手段也大大缩短了测定结构的时间,使结晶化学在测定复杂的生物大分子晶体结构方面有了重大突破,青霉素、维生素 B_{12} 、蛋白质、胰岛素的结构测定和脱氧核糖核酸的螺旋体构型的测定都获得成功。电子能谱的出现更使结构化学研究能够从物体的体相转到表面相,对于固体表面和催化剂而言,这是一个得力的新的研究方法。

20 世纪 60 年代,激光器的发明和不断改进的激光技术、大容量高速电子计算机的出现,以及微弱信号检测手段的发明孕育着物理化学中新的生长点的诞生。

20 世纪 70 年代以来,分子反应动力学、激光化学和表面结构化学代表着物理化学的前沿阵地。研究对象从一般键合分子扩展到准键合分子、范德瓦耳斯分子、原子簇、分子簇和非化学计量化合物。在实验中不但能控制化学反应的温度和压力等条件,进而对反应物分子的内部量子态、能量和空间取向实行控制。依靠脉冲激光器,时间分辨率已达到 10~15 秒。

在理论研究方面,快速大型电子计算机加速了量子化学在定量计算方面的发展。对于许多化学体系来说,薛定谔方程已不再是可望而不可解的了。福井谦一提出的前线轨道理论以及 R. B. 伍德沃德和 R. 霍夫曼提出的分子轨道对称守恒原理的建立是量子化学的重要发展。

物理化学还在不断吸收物理和数学的研究成果,例如 20 世纪 70 年代初, I. 普里戈金等提出了耗散结构理论,使非平衡态理论研究获得了可喜的进展,加深了人们对远离平衡的

体系稳定性的理解。

中国物理化学的发展历史,以 1949 年中华人民共和国成立为界,大致可以分为两个阶段。在 20 世纪 30—40 年代,尽管当时物质条件薄弱,但老一辈物理化学家不仅在化学热力学、电化学、胶体和表面化学、分子光谱学、X 射线结晶学、量子化学等方面做出了相当的成绩,而且培养了许多物理化学方面的人才。1949 年以后,经过几十年的努力,在各个高等学校设置物理化学教研室进行人才培养的同时,还在中国科学院各有关研究所和各重点高等学校建立了物理化学研究室,在结构化学、量子化学、催化、电化学、分子反应动力学等方面取得了可喜的成绩。

结构化学

在原子分子水平上研究物质分子构型与组成的相互关系以及结构和各种运动的相互影响的化学分支学科。它又是阐述物质的微观结构与其宏观性能的相互关系的基础学科。

结构化学首先是一门直接应用多种近代实验手段测定分子静态、动态结构和静态、动态性能的实验科学。它要从各种已知的化学物质的分子构型和运动特征中归纳出物质结构的规律性,还要从理论上说明为什么原子会结合成为分子,为什么原子按一定的量的关系结合成为数目众多的形形色色的分子,以及在分子中原子相互结合的各种作用力方式和分子中原子相对位置的立体化学特征。结构化学还说明某种元素的原子或某种基团在不同的微观化学环境中的价态、电子组态、配位特点等结构特征。

另一方面,从结构化学的角度还能阐明物质的各种宏观化学性能(包括化学反应性能)和各种宏观非化学性能(包括各种物理性质和许多新技术应用中的技术性能等)与微观结构之间的关系及其规律性。在这个基础上就有可能不断地运用已知的规律性,设法合成出具有更新颖、结构特点更不寻常的新物质,在化学键理论和实验化学相结合的过程中创立新的结构化学理论。与此同时,还要不断地努力建立新的阐明物质微观结构的物理的和化学的实验方法。

与其他的化学分支一样,结构化学一般从宏观到微观、从静态到动态、从定性到定量按各种不同层次来认识客观的化学物质。演绎和归纳仍是结构化学研究的基本思维方法。早期的有关物质化学结构的知识可以说是来自对于物质的元素组成和化学性质的研究。当时人们对化学物质(包括各种单质和为数不多的几种化合物),只能从对物质组成的规律性认识,诸如定比定律、倍比定律等加以概括。随着化学反应当量的测定,人们提出了“化合价”的概念并用以说明物质组成的规律。那时,对于原子化合成分子的成因以及原子在分子中的排布方式可以说是一无所知。

结构化学的产生与有机物分子组成的研究密切相关。有机化学发展的初期,人们总结出许多系列有机物分子中碳原子呈四面体化合价的规律。为解释有机物组成的多样性,人们提出了碳链结构及碳链的键饱和性理论。随后的有机物同分异构现象、有机官能团结构和旋光异构现象等研究,也为早期的结构化学研究提供有力的实验证据,促使化学家从立体构型的角度去理解物质的化学组成和化学性质,并从中总结出一些有关物质化学结构的规律性,为近代的结构化学的产生打下了基础。

近代实验物理方法的发展和应用,为结构化学提供了各种测定物质微观结构的实验方法;量子力学理论的建立和应用又为描述分子中电子和原子核运动状态提供了理论基础。有关原子结构特别是原子中电子壳层的结构以及内力、外力引起运动变化的理论,确立了原子间相互作用力的本质,也就从理论上阐明了化学键的本质,使人们对已提出的离子键、共价键和配位键加深了理解。有关杂化轨道的概念也为众多化合物的空间构型作出了合理的阐明甚至预测。原子

中电子轨道空间取向的特征也为共轭体系(如苯环、丁二烯等)的结构以及它们的特殊化学性质作出了解释。

近代测定物质微观结构的实验物理方法的建立,对于结构化学的发展起了决定性的推动作用。X 射线衍射方法和原理上相当类似的中子衍射、电子衍射等方法的发现与发展,大大地丰富了人们对物质分子(特别是在晶体中的分子)中原子空间排布的认识,并提供了数以十万种计的晶体和分子结构的可靠结构数据。基于对单质和简单的无机盐类(包括矿物)晶体的衍射测定,人们总结出并不断地精细化了有关原子和离子半径的数据。对于较为复杂的化合物晶体,也通过了衍射法测定了键长、键角等基本参数,还发现了原子之间键合方式的多样性和在不同聚集状态下分子间作用力方式的多样性,尤其是运用 X 射线晶体衍射方法测定了近三百种生物体中存在的蛋白质大分子结构,其中有些蛋白质的分子量达到十几万甚至几十万原子量单位。此外,通过晶体衍射的研究,使人们能够从分子和晶体结构的角度说明这些物质在晶态下的物理性质(如光学性质和电学性质)。

另一类测定结构的方法是谱学方法。谱学方法在提供关于分子能级和运动的信息,尤其是更精细的和动态的结构信息方面起着重要的作用。如分子振动光谱(红外和喇曼光谱)是鉴定物质分子的构成基团的迅速和有力的工具。因而被称为化学物质的“指纹”,与电子计算机高速信息处理功能结合起来,人们已能通过计算机的检索和识别很快地查明未知物样品的分子结构。红外喇曼光谱的理论处理,还能提供有关振动力常数等有关化学键特征的一些数据。其他谱学法有:核磁共振谱、顺磁共振谱、电子能谱(包括光电子能谱、X 射线光电子能谱、俄歇电子能谱)、质谱、穆斯堡尔谱学、可