



普通高等教育“十五”国家级规划教材

物理化学

(第 二 版)

范康年 主编

Physical
Chemistry



高等教育出版社
Higher Education Press

普通高等教育“十五”国家级规划教材

物 理 化 学

(第二版)

范康年 主编

陆 靖 唐 颐 王文宁 曹 勇
周鸣飞 夏永姚 蔡文斌 等编

高等教育出版社

内容简介

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪内容和课程体系改革计划”的研究成果,是面向 21 世纪课程教材和普通高等教育“十五”国家级规划教材。本次修订在第一版基础上对教材框架进行了重新构造,从微观结构内容着手展开,在此基础上讨论平衡体系热力学和反应体系的动力学等性质,使微观理论成为学习和理解物理化学原理的基础,赋予教学内容以更深内涵。在具体内容上推陈出新,突出基础理论和实际应用相结合的原则。

全书分三大部分共二十五章,第一部分介绍微观结构共九章,主要内容为原子、分子和晶体结构以及微观结构的测定原理;第二部分介绍平衡体系的性质共八章,主要包括统计力学和热力学;第三部分共八章,主要是动力学和电化学。为了便于读者巩固所学知识和提高解题能力,各章还给出许多例题和练习题。全书采用了国际单位制(SI)单位为基础的法定计量单位。

本书可作为理科化学类各专业物理化学课程教材,也可供高等师范院校和工科院校有关专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/范康年主编.—2 版.—北京:高等教育出版社,2005.6

ISBN 7-04-016767-0

I. 物… II. 范… 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(2005)第 037808 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 应丽贞 封面设计 于文燕 责任绘图 吴文信
版式设计 王艳红 责任校对 朱惠芳 责任印制 孔 源

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市西城区德外大街 4 号

邮政编码 100011

总 机 010-58581000

经 销 北京蓝色畅想图书发行有限公司

印 刷 河北新华印刷一厂

开 本 787×1092 1/16

印 张 62.5

字 数 1550 000

购书热线 010-58581118

免费咨询 800-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

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

网上订购 <http://www.landaco.com>

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

版 次 1993 年 6 月第 1 版

2005 年 6 月第 2 版

印 次 2005 年 6 月第 1 次印刷

定 价 77.00 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 16767-00

再版前言

本书第一版出版至今已将近 12 年了,这段时期是我国国民经济快速持续发展的“黄金时期”,“科教兴国”国策的落实使得我国高等教育得到了迅速发展,教育改革也进一步深入。本书第一版关于物理化学教材内容中宏观和微观相结合的探索,在这十多年的教学实践中得到了充分的体现,取得了比较成功的经验,并得到了同行的肯定,为此,本书在国家教委第三届高等学校优秀教材评选中获一等奖,同时获上海市优秀教材一等奖。

五年前,为修订本书,教育部化学教育指导委员会委托高等教育出版社和复旦大学共同主办了物理化学教材修订研讨会,国内许多著名的物理化学教授出席了研讨会。与会专家建议本书的修订版应该保持原书中阐述基本概念时简练而清晰的特色,同时要尽可能反映物理化学基本原理在高新技术和前沿领域中的应用,给经典概念以新的生命和活力;在内容安排方面,基本内容和拓展内容要有所区别和侧重,基本内容要坚持讲深讲透,而物理化学学科新的重要成果,在教材中应该有所反映;该教材的视野要开阔,要着眼于 21 世纪物理化学可能的发展方向,着眼于学生的可持续学习。总之,专家们对于本书的修订版寄予很高的期望。2001 年正当我们开始着手修订时,中国科学院院士邓景发教授(本书作者之一)因为心脏病突发而离开了我们。为此,修订工作中断了两年多,但我们的教学实践和改革工作,并没有停止。

2002 年,本书被列为“十五”国家级规划教材。加之近年来我们在教学实践中,对于课程结构和教学内容的改革成果和经验需要总结,而 2005 年又是复旦的百年校庆,多方面的因素促使本书的修订工作必须加快。为此,我邀请了近年来一直参加物理化学教学工作和在相关学科方面有丰富研究经验的几位年轻教授一起参加修订,希望本书的修订版能够实现专家们的期望。

根据专家们的建议并结合近年来我们的教学实践,本次修订版在原有基础上对于教材框架进行了重新构造,具体做法是将第一版教材的微观内容从中间移到前面,然后再讨论平衡体系热力学和反应体系动力学等方面的性质,使得微观理论成为学习物理化学原理的基础,从而赋予教学内容以更深的内涵。另外,在具体教学内容上努力推陈出新,突出基础理论和实际应用的结合,在保持原有特色的基础上,力图与国际接轨。

全书共分二十五章,第一部分讨论微观结构,共九章,主要内容为原子、分子和晶体结构以及微观结构的测定原理;第二部分讨论平衡体系的性质,共八章,主要包括统计力学和热力学;第三部分讨论变化体系的性质,共八章,主要是动力学和电化学。全书结构上除了将微观结构内容放到最前面外,还对其他章节进行了重新调整。例如,气体吸附和表面化学内容从不同章节中抽出并为一章;而激光化学与分子反应动力学一起讨论,成为一章。此外,为了便于学习和讲授,对于有些内容太多的章节进行了分章处理,其中微观结构测定的基本原理分成两章,将“分子光谱”列为一章,“磁共振和其他”作为另一章;宏观反应动力学分为化学动力学基本规律和各种反应体系的动力学两章;电化学则分成三章,从电解质溶液、电化学热力学和电化学动力学三个角度加以介绍。根据学科发展,新增加了“传递过程和非平衡态热力学”一章,另外,将“分子间相互作用”

II 再版前言

单独列为一章,并增加了气体、液体和超分子结构方面的内容。力求做到教材既能保持原有特色,又能反映学科发展和教学改革的新成果。

在本书的编写和修订过程中,参考了国内外出版的一些相关教材、著作和论文,并从中得到许多启发和教益。我们将这些资料目录列在全书的最后,供读者参考。通过阅读这些资料可以扩大学生的知识面并加深对教学内容的理解。此外,我们在每章的前面介绍一位或几位相关科学家的生平和事迹,以弘扬科学家们刻苦研究,求实创新的精神,并提高读者的兴趣。

参加修订工作的有陆靖(第1~5,7,22章)、唐颐(第11~14章)、周鸣飞(第5,22章)、王文宁(第10,18章)、曹勇(第15~17章)、夏永姚和蔡文斌(第23~25章),其余章节的修订及全书的统稿和审定由本人完成。

在教材修订研讨会上专家们的建议给我们修订工作以很大启迪,在此,对于宋心琦教授(清华大学),傅献彩教授(南京大学),高盘良教授(北京大学),蒋栋成教授和朱仁编审(高等教育出版社)给予本书的关心和支持表示衷心的感谢。

复旦大学化学系庄继华为全书绘图,陈玲玲、王敬和金玲娣等为初稿打字,2001届和2002届部分本科学生协助核算习题,作者对他们的辛勤劳动深致谢意。

修订版在全书的结构改动、材料取舍和内容深浅等方面的处理是一种探索,尽管我们已经作了不少努力,并经过多年的教学实践,但是限于作者的水平有限,书中错误和不当之处恐难避免,敬请读者不吝指正。

邓景发院士离开我们已经三年多了,邓老师献身于教育和科学事业的崇高精神,一直鼓励和鞭策我们勤奋工作。在此,将修订后的《物理化学》献给我们尊敬的邓老师。

范康年

2004年12月9日于复旦园

第一版前言

半个世纪来,近代化学的发展已经表明,化学正从宏观走向微观,从定性走向定量,从体相走向表相,在这过程中,形成了许多与化学有关的边缘学科,使尖端技术和生产力取得了巨大进步。为了适应这种发展需要,作为化学系基础课的物理化学和结构化学,应该在内容上有所调整和更新,以期做到宏观与微观相结合,理论与应用相结合。

目前,我国大多数院校化学系的基础课——物理化学和结构化学是分开单独设课的,因此,如何使这二门课的内容做到相互联系,相互渗透,是一个十分重要的问题。这不仅是现代科学发展的需要,也是提高教学质量的重要方面。我们经过十余年在复旦大学化学系的教学实践,在原有讲义的基础上,经修改、整理,写成了这本《物理化学》。它反映了我们在这方面的意图和做法。实践证明,这对于学生的独立工作能力和很快进入学科前沿领域会有较大帮助。

本书基本上分三部分内容:化学热力学、结构化学、统计热力学与动力学。在化学热力学部分,我们作了较多的精简,考虑到一年级的普通化学中已学过热力学的基本概念和运算,因此,本书着重于化学热力学原理及其在理想体系和实际体系中的应用。希望通过这部分内容的学习,能清晰地建立热力学的基本概念和掌握运用状态函数的计算方法,以期对实际问题的解决有所帮助。

结构化学部分是本书介绍微观知识的核心,也是学习后续章节如统计热力学与反应动力学的基础。在量子力学基础一章,我们把重点放在对量子力学基本概念的理解和应用方面,通过三个典型例子的介绍,为后面应用量子力学原理讨论原子、分子、晶体结构打下基础。在原子、分子和晶体结构部分里,除阐述学生应掌握的基本内容外,还注意知识的拓宽和加深,并介绍了这方面的一些新成就,例如原子、分子结构中的谱项,原子簇化合物及其结构规则,晶体结构中的能带理论等。介绍的深度力求做到既不是一笔带过又不影响本科高年级学生能掌握的水平。由于对称性和群论作为研究分子结构工具的地位越来越重要,所以在介绍多原子分子结构前专门设了一章,这样有利于在以后章节应用。同样对分子性质进行理论计算已逐步成为实验室的常规工作,我们认为专设一节进行介绍是必要的。为了反映近三十年来微观结构测试的大量新实验方法和技术的涌现,所以本书对这方面也给予足够重视,以便使学生不仅能掌握基本的原理和常用的方法,而且又能了解近代发展的新方法。这对学习化学动力学、光化学等章节也是非常有用的。考虑到内容的系统归类,本书把过去结构化学中讨论化学反应的内容如分子轨道对称守恒原理等放在反应动力学部分介绍。

统计热力学是联系宏观与微观的桥梁,在这部分里,我们着重统计力学基本概念의阐述,重点讨论玻耳兹曼经典统计,也简要地介绍量子统计及其应用。对配分函数的计算给予足够的重视。通过这部分内容的学习,不仅希望对热力学的三大定律有深一层的分子水平的了解,能应用统计力学原理计算物质的标准熵和理想气体反应的平衡常数,而且还希望对于化学动力学中的诸多问题,如活化能、过渡态构型以及基元反应速率常数等,都能从分子水平给以解释或计算,化

学动力学是物理化学学科中发展最快的一个分支,最能说明这种情况的是 D. R. Herschbach、李远哲和 J. C. Polanyi 等三人在分子反应动力学方面的贡献,因而获得了 1986 年诺贝尔化学奖。为了比较完整地反映化学动力学的全貌,我们分成宏观反应动力学、基元反应速率理论、分子反应动力学和表面化学、光化学四章分别予以介绍。可以预料,物理化学课程的内容会逐步偏重到化学动力学方面来,因为当一个化学反应根据热力学原理预测在一定条件下有可能发生时,接下来的大量研究工作是属于动力学方面的,因此,掌握化学动力学的原理、实验技术和计算方法将是十分重要的。化学归根结底是要合成出各种性能的材料以推进社会和人类的物质文明的进步,而动力学在合成材料中起着越来越重要的作用。

在物理化学学科不断迅速发展的情况下,如何把握基础课的内容和教学方法是值得研究的问题。通过多年的教学实践,我们总结出“基、新、练、用”四字方针,它也是写作本书的指导思想。这就是说,在物理化学和结构化学的基础课教学中,要着重阐述基本概念、基本原理和基本计算方法,而为了要牢固地掌握这些概念、原理和方法,则必须通过多练和多用,在此基础上,介绍这门学科的新成就、新动向,以期为学生们的未来发展打下基础。要把握住基本是问题的关键,要做到这一点很不容易,因为基本概念、基本原理和基本方法,它们所涉及的内涵是随着科学技术的发展而不断地富有新意,这就要求在基本内容中讲出新意来。用统计力学原理从分子水平阐述热力学三大定律的微观含义,用分子轨道对称守恒原理阐明碘和氢反应是三分子反应而不是双分子基元反应,便是这方面的例证。要掌握物理化学的基本内容,多练是一个重要环节,它包括演算习题,课堂讨论以及多种形式的测验、考试。本书给出的众多例题是作为练的一种示范,或者说是带领学生进入练的一种形式。有了这个基础,我们就要求学生把学到的基本理论应用于实际,这时可以提出一个日常生活中的问题,或一个科学研究中的问题,或一个工业生产中的问题,让学生思考、研究,并给出答案。有关这类问题,我们根据自己的实践也以例题和习题的形式写在书里。这种理论联系实际的教学方法,不仅能加深对基本理论的理解和掌握,而且在培养学生科学思维和解决问题的能力方面也会起到良好的作用。通过多练和多用,可以达到举一反三的效果。适当反映物理化学学科的新发展、新成就也是基础课的一项任务,因为这对于学生学习新学科,进入前沿研究领域以及未来的发展都有一定作用。本书在分子反应动力学、表面化学、激光化学、原子、分子中的谱项、微观结构的某些测定原理和应用,表面和光电化学以及晶体结构中的近代理论观点等方面的内容就是贯彻这个意图的一种尝试。我们在这方面的取材原则是,在该领域取得的公认的实验事实和总结出的基本规律,而且估计到它们会对化学的发展起推动作用。

我们认为,物理化学和结构化学是单独设课,还是合为一门课,这只是形式上的问题。由于这二门课涉及的领域很宽,要求的基础理论面很广,一般情况下,都是由几个人分段讲授的,这样既有利于教师边教学边从事研究,也使学生能听到不同教师在各自研究领域里的研究心得、体会,这样做有利于教学水平的提高。

我们邀请复旦大学秦启宗教授撰写光化学一章,他在这方面作了许多出色的研究工作,又邀请许国勤博士撰写第十七章中的分子反应动力学部分,他先后在美国和加拿大从事这方面的研究。本书第七至十三章由范康年执笔,其余章节由邓景发执笔。

本书各章之后给出一些参考读物,它们都是很易获得的期刊或书籍,通过阅读这些资料可以扩大学生的知识面并加深对教学内容的理解。本书所用物理量的单位,均采用国际单位制(SI)。

韩德刚教授(北京大学)、江元生教授(原吉林大学、现在南京大学)、印永嘉教授(山东大学)、蒋栋成教授(高等教育出版社)审阅了本书的初稿,作者对他们所提出的宝贵意见表示衷心的感谢。

我们要感谢哈佛大学杜林教授(W. von E. Doering)和加州大学伯克利分校李远哲教授,他们曾多次和我们讨论物理化学的教学问题,并把他们学校有关物理化学和结构化学的教学大纲、习题和讲义赠送给我们,供我们研究、参考。他们对中国教育事业的关心、支持和帮助使我们深受感动,这也是促使我们写这本书的原因之一。

复旦大学化学系姜良斌、金玲娣、陈玲玲为本书初稿打字,金幼铭绘图,李宏珉、陆靖、严曼明和范嘉范核算习题答案,作者对他们的辛勤劳动深致谢意。

为了有利于广大教师使用本教材和帮助广大读者理解本教材的内容,我们和有关教师合编了“物理化学指导”一书,同时由复旦大学出版社出版。该书包括内容提要,例题精解,本书的习题选解和本书的全部习题答案四部分。为此,本书略去了习题答案部分。该书可与本教材配套使用。

本书讲授体系、材料取舍、内容深浅等方面都带有探索性,限于作者水平,漏错之处谨请读者指正,以便再版时更正

作 者

一九九二年七月一日

目 录

第一章 量子力学基础 1

§ 1-1 量子论的诞生 3

(一) 旧量子论 3

(二) 波粒二象性 6

(三) 不确定关系 9

§ 1-2 实物粒子运动状态——波函数 11

(一) 波函数及其性质 11

(二) 态叠加原理及其应用 13

§ 1-3 波函数的求解 14

(一) 算符理论初步 14

(二) 量子力学的基本假定 16

(三) 微观粒子的运动规律——薛定谔

方程 17

§ 1-4 简单体系 18

(一) 势箱中的粒子 19

(二) 简谐振子 22

(三) 刚性转子 24

习题 28

附录 I 线性谐振子方程的解 30

附录 II 刚性转子方程(即角动量本征方程)的解 31

第二章 原子结构和原子光谱 37

§ 2-1 单电子原子的薛定谔方程及其解 39

(一) 方程的建立 39

(二) 方程的一般解 40

(三) 解的讨论 43

(四) 轨道的空间分布 47

§ 2-2 多电子原子的薛定谔方程及其解 54

(一) 多电子原子的薛定谔方程及原子单位 54

(二) 单电子独立模型与轨道近似 55

(三) 中心力场近似 56

(四) 屏蔽模型 57

(五) 自洽场方法 60

§ 2-3 电子自旋和核外电子排布规则 61

(一) 电子自旋 62

(二) 全同粒子和保里原理 64

(三) 核外电子排布规则 68

§ 2-4 原子状态和原子光谱项 72

(一) 多电子原子状态 72

(二) 原子光谱项 74

(三) 原子光谱 78

习题 86

附录 $R(r)$ 方程的解 89

第三章 共价键理论和双原子分子结构 93

§ 3-1 价键理论 95

(一) 价键理论对 H_2 分子的处理 95

(二) 解的讨论 100

(三) 价键理论的要点和应用 104

(四) 杂化轨道理论 105

§ 3-2 分子轨道理论 112

(一) 分子轨道理论对 H_2^+ 的处理 112

(二) 解的讨论 114

(三) 分子轨道理论的要点 118

(四) 分子轨道理论和价键理论比较 123

§ 3-3 双原子分子结构 124

(一) 分子轨道的符号和能级 125

(二) 同核双原子分子结构 127

(三) 异核双原子分子结构 129

(四) 双原子分子光谱项 131

习题 134

第四章 分子对称性和点群 137

§ 4-1 对称元素和对称操作 139

(一) 对称元素和对称操作的种类 139

(二) 对称操作的乘法表 140

(三) 对称操作组合的若干规则 141

§ 4-2 分子点群 142

(一) 群的基础知识 142

(二) 分子点群及分类 144

(三) 分子所属点群的判断方法	147	(一) 静电力	219
(四) 分子的对称性和物理性质	149	(二) 诱导力	219
§ 4-3 群表示理论	150	(三) 色散力	219
(一) 对称操作的矩阵表示	150	(四) 分子间作用能	220
(二) 表示和特征标	152	(五) 分子间势能函数与范德华半径	221
(三) 不可约表示的性质	155	§ 6-2 气体中的分子间相互作用	223
§ 4-4 群论在化学中的应用	157	(一) 实际气体和范德华方程	224
(一) 能量本征函数是不可约表示的基	157	(二) 临界点和超临界现象	226
(二) 对称性匹配群轨道	158	(三) 对比态原理	227
(三) 投影算符及其应用	159	§ 6-3 液体中的分子间相互作用	228
(四) 直积和非零矩阵元的检验	162	(一) 液体结构特征和径向分布函数	
习题	164	$J(R)$	228
第五章 多原子分子结构	167	(二) $J(R)$ 的测定和计算	230
§ 5-1 饱和多原子分子结构	169	(三) 氢键和疏水作用	233
(一) 离域分子轨道	169	§ 6-4 超分子结构化学及分子组装	234
(二) 定域轨道理论	172	(一) 形成稳定超分子的因素	235
(三) 离域轨道和定域轨道关系	174	(二) 分子识别和超分子自组装	235
§ 5-2 共轭分子结构	175	习题	239
(一) 休克尔分子轨道法	176	第七章 固态	241
(二) HMO 应用实例	177	§ 7-1 晶体结构周期性	243
(三) 共轭直链多烯和共轭环多烯	179	(一) 周期性和点阵	243
(四) 杂化原子和无机共轭分子	180	(二) 点阵单位和晶胞	244
(五) 共轭大 π 键的类型	182	(三) 晶面表示方法	246
§ 5-3 缺电子分子和原子簇结构	182	§ 7-2 晶体结构对称性	247
(一) 缺电子分子和多中心键	182	(一) 晶体中的对称元素	247
(二) 原子簇化合物及其分类	186	(二) 晶系和 14 种空间点阵	250
(三) 硼烷(碳硼烷)的结构规则	186	(三) 晶体的宏观对称性和 32 点群	252
(四) 多面体碳原子簇结构规则	190	(四) 晶体的微观对称性和 230 空间群	254
(五) 过渡金属原子簇化合物结构规则	192	§ 7-3 金属晶体	254
§ 5-4 配位化合物结构	193	(一) 三种典型金属单质结构	255
(一) 晶体场理论	194	(二) 金属原子半径	259
(二) 分子轨道理论	200	(三) 合金结构	259
(三) σ - π 配键与有关的配位化合物	204	(四) 能带理论	260
§ 5-5 量子化学计算方法和分子性质的		§ 7-4 离子晶体	266
计算	206	(一) 几种典型的离子晶体结构	266
(一) <i>Ab initio</i> 方法	206	(二) 点阵能	268
(二) DFT 方法	208	(三) 离子半径和离子极化	272
(三) 分子性质的计算	209	(四) 泡林规则和复杂离子化合物结构	273
习题	213	§ 7-5 共价晶体和其他键型晶体	276
第六章 分子间相互作用	217	(一) 共价晶体——金刚石	277
§ 6-1 分子间作用力	219	(二) 混合键型晶体——石墨	278

(三) 氢键型晶体——冰	279	§ 9-3 电子能谱	339
(四) 分子晶体——干冰	280	(一) 电子能谱概述	339
§ 7-6 实际固体	281	(二) 紫外光电子能谱	341
(一) 晶体缺陷	281	(三) X 射线光电子能谱	345
(二) 非晶态	282	(四) 俄歇电子能谱	348
习题	285	§ 9-4 X 射线衍射	350
第八章 微观结构测定的基本原		(一) 晶体对 X 射线的衍射	351
理(1)——分子光谱	289	(二) 衍射方向	353
§ 8-1 概论	291	(三) 衍射强度	355
§ 8-2 转动光谱	294	(四) X 射线的衍射谱	358
(一) 刚性转子模型	294	§ 9-5 电子和中子衍射	362
(二) 非刚性转子模型	296	(一) 电子衍射	362
(三) 多原子分子转动光谱	298	(二) 电子衍射测定气体分子的几何	
§ 8-3 振动光谱	300	结构	363
(一) 谐振子模型	300	(三) 低能电子衍射在表面分析中的	
(二) 非谐振子模型	301	应用	364
(三) 振动光谱的精细结构(振转光谱)	305	(四) 中子衍射	366
(四) 多原子分子振动模式	306	习题	366
§ 8-4 电子光谱	310	第十章 统计热力学基础	371
(一) 电子能级和电子光谱选律	311	§ 10-1 基本概念	373
(二) 电子光谱的精细结构(电子振动		(一) 概率	373
光谱)	312	(二) 宏观态和微观态	374
(三) 富兰克-康登原理	313	(三) 热力学概率和熵	376
(四) 多原子分子电子光谱	314	(四) 量子态能级和简并度	378
§ 8-5 拉曼光谱	315	§ 10-2 麦克斯韦-玻耳兹曼统计	378
(一) 拉曼散射和拉曼光谱选律	315	(一) 麦克斯韦-玻耳兹曼统计法	378
(二) 转动和振动拉曼光谱	316	(二) 麦克斯韦-玻耳兹曼分布定律	379
习题	319	§ 10-3 分子配分函数	384
第九章 微观结构测定的基本原		(一) 配分函数的物理意义	384
理(2)——磁共振及		(二) 分子配分函数与内能	385
其他	323	§ 10-4 正则系综及配分函数	387
§ 9-1 核磁共振	325	(一) 系综的概念	387
(一) 核磁矩及与外磁场的相互作用	325	(二) 正则分布与分子配分函数	388
(二) 核磁共振现象	327	(三) 独立等同可辨和不可辨粒子体系	389
(三) 化学位移	328	§ 10-5 配分函数的计算	389
(四) 核的自旋-自旋耦合	333	(一) 平动配分函数	390
§ 9-2 顺磁共振	334	(二) 转动配分函数	391
(一) 分子的磁性及与外磁场的相互		(三) 振动配分函数	394
作用	334	(四) 电子配分函数	396
(二) 顺磁共振现象	335	(五) 核配分函数	398
(三) g 因子和超精细结构	336	(六) 粒子的全配分函数	398

§ 10-6 量子统计	399	力学第三定律	453
(一) 玻色-爱因斯坦统计法	399	§ 12-1 热力学第二定律的引出	455
(二) 费米-狄拉克统计法	400	(一) 热力学第二定律解决什么问题	455
(三) 金属中自由电子的热容	401	(二) 自然过程的共同特点	455
习题	402	§ 12-2 过程方向性的判据——熵函数	457
第十一章 热力学第一定律和热化学	405	(一) 熵的引出	457
§ 11-1 热力学第一定律	407	(二) 克劳修斯不等式和熵增加原理	459
(一) 热力学常用的一些基本概念	407	(三) 熵和热力学第二定律的统计解释	461
(二) 热力学第一定律的表述	409	§ 12-3 热力学第三定律	462
(三) 内能 U 的概念	410	(一) 热力学第三定律的引出及表述	463
(四) 功 W 和热量 Q	411	(二) 热力学第三定律的实验验证	465
(五) 热力学第一定律的统计解释	411	(三) 热力学第三定律的统计解释	466
(六) 功的计算和可逆过程	412	§ 12-4 熵变的计算	468
§ 11-2 焓和热容	416	(一) 恒温过程的熵变	469
(一) 焓的概念	416	(二) 变温过程的熵变	471
(二) 热容的概念	417	(三) 相变过程的熵变	473
(三) 理想气体的热容	418	(四) 标准熵的计算	474
(四) 气体热容与温度的关系	420	(五) 化学反应的熵变	476
(五) 等压热容和等容热容的关系	421	§ 12-5 吉布斯自由能和亥姆霍兹自由能	478
§ 11-3 理想气体的热力学过程	421	(一) 亥姆霍兹自由能及等温等容过程方向的判断	478
(一) 焦耳实验	422	(二) 吉布斯自由能及等温等压过程方向的判断	480
(二) 绝热过程	423	(三) 吉布斯和亥姆霍兹自由能的统计热力学计算	482
(三) 理想气体的卡诺循环	426	(四) 吉布斯自由能的计算	483
§ 11-4 焦耳-汤姆逊效应	429	§ 12-6 热力学函数间的关系及其应用	487
(一) 焦耳-汤姆逊实验	429	(一) 热力学的四个基本关系式	487
(二) 焦耳-汤姆逊系数	430	(二) 麦克斯韦关系式	488
§ 11-5 化学反应的热效应	432	(三) 麦克斯韦关系式的应用	489
(一) 热化学方程式和标准态	432	(四) 在纯物质两相平衡的应用	494
(二) 反应进度	433	§ 12-7 化学势	498
(三) 恒压反应热和恒容反应热及其相互关系	434	(一) 化学势概念的引出	498
(四) 盖斯定律	435	(二) 化学势与温度和压力的关系	500
(五) 反应焓变与温度的关系	436	(三) 化学势在相变和化学反应中的应用	501
§ 11-6 几种重要的焓变计算	437	(四) 气体化学势	502
(一) 燃烧焓	437	习题	510
(二) 生成焓	438	第十三章 溶液体系热力学	517
(三) 溶解焓和稀释焓	441	§ 13-1 偏摩尔量	519
(四) 从键焓估算反应焓变和生成焓	442		
习题	446		
第十二章 热力学第二定律和热力学第三定律			

(一) 偏摩尔量定义	519
(二) 偏摩尔量的基本公式	521
§ 13-2 理想溶液及其性质	524
(一) 理想溶液的经验定义和分子图像	524
(二) 理想溶液的热力学定义	525
(三) 理想溶液的性质	526
§ 13-3 稀溶液及其性质	529
(一) 稀溶液的经验定义和分子图像	529
(二) 稀溶液的热力学定义	530
(三) 稀溶液的依数性	532
§ 13-4 实际溶液和活度	539
(一) 实际溶液及其化学势表达式	539
(二) 活度的测定	544
(三) 超额函数	547
习题	550

第十四章 化学平衡体系热力学 555

§ 14-1 化学反应的自由能降低原理	557
§ 14-2 化学反应等温式和平衡常数	559
(一) 均相化学反应	559
(二) 非均相化学反应	562
§ 14-3 反应平衡常数的计算和测定方法	565
(一) 平衡常数的表达方式	565
(二) 平衡常数的测定和计算	568
(三) 平衡转化率和平衡组成计算	569
§ 14-4 理想气体反应平衡常数的统计热力学计算	570
(一) 能量零点的选择	570
(二) 自由能函数的计算和应用举例	571
(三) 从配分函数直接计算平衡常数	573
§ 14-5 平衡常数与温度和压力的关系	575
(一) 平衡常数与温度的关系	575
(二) 平衡常数与压力的关系	578
§ 14-6 气相反应条件分析	580
(一) 常压气相反应	580
(二) 高压气相反应	583
§ 14-7 液相反应和复杂反应条件分析	585
(一) 液相反应	585
(二) 复杂反应	588
习题	590

第十五章 相平衡体系热力学 597

§ 15-1 相律	599
(一) 相、组分数和自由度	599
(二) 相律的推导	600
§ 15-2 单组分体系的相图	602
(一) 单组分体系相图的理论基础	602
(二) 相图实例	602
(三) 升华操作原理和水杨酸的升华提纯	604
(四) 二级相变	605
§ 15-3 二组分液固体系	608
(一) 液固体系相图	608
(二) 杠杆规则及其应用	609
(三) 溶解度曲线的计算	611
(四) 生成稳定和不稳定化合物的液固体系	612
(五) 生成完全互溶的固溶体的液固体系	614
(六) 生成部分互溶的固溶体的液固体系	615
§ 15-4 二组分气液体系	616
(一) 理想溶液的气液体系	616
(二) 完全互溶的实际溶液的气液平衡	618
(三) 蒸馏(或精馏)原理	621
§ 15-5 二组分液液体系	623
(一) 部分互溶体系	623
(二) 完全不互溶体系	625
§ 15-6 三组分体系	626
(一) 部分互溶的三液体系	627
(二) 固-固-液盐水体系	629
习题	629

第十六章 界面现象和胶体分散体系 635

§ 16-1 表面自由能和表面张力	637
(一) 表面自由能及其定义	638
(二) 表面张力	639
§ 16-2 弯曲液体的表面现象	640
(一) 弯曲液面的附加压力	640
(二) 附加压力与曲面的曲率半径和表面张力的关系	641
(三) 表面曲率与液体蒸气压的关系	642

§ 16-3 润湿和铺展	644
(一) 黏附功	644
(二) 接触角与润湿的关系	644
§ 16-4 表面相热力学	645
(一) 表面相和表面过剩量	645
(二) 吉布斯吸附方程式	647
§ 16-5 表面活性剂	648
(一) 表面活性剂的分类及其定向排列 功能	648
(二) 表面活性剂的作用	650
(三) 表面活性剂的结构与其性能间的 关系	654
§ 16-6 胶体分散体系	654
(一) 胶体体系的分类	654
(二) 胶体体系的不稳定性及其电化学 性质	655
习题	662
第十七章 气体的吸附和表面 化学	665
§ 17-1 气体在固体表面的吸附	667
(一) 物理吸附和化学吸附	667
(二) 吸附势能曲线	667
(三) 朗格缪尔吸附等温式	669
(四) 费罗因德利希和捷姆金吸附等 温式	671
(五) BET 吸附等温式及比表面测定 原理	672
§ 17-2 现代表面化学的研究内容	673
(一) 表面组成的研究	673
(二) 表面结构的研究	674
(三) 表面反应的研究	674
§ 17-3 表面性质对表面反应性能的 影响	676
(一) 表面组成和价态的影响	676
(二) 表面结构的影响	678
§ 17-4 表面吸附态和表面反应机理	681
(一) 热脱附方法研究表面吸附态	681
(二) 用表面能谱研究表面吸附态	683
(三) 用隧道扫描探针研究表面吸附态	685
习题	687

第十八章 传递过程和非平衡态

热力学	689
§ 18-1 传递过程基本规律	691
(一) 热传导	691
(二) 黏度	692
(三) 扩散	693
§ 18-2 非平衡态热力学	695
(一) 熵产生原理	695
(二) 昂萨格倒易关系	698
(三) 最小熵产生原理	699
习题	700
第十九章 化学动力学基本 规律	703
§ 19-1 化学反应的速率方程	707
(一) 化学反应速率	707
(二) 质量作用定律	708
(三) 反应级数和反应分子数	709
§ 19-2 具有简单级数的反应	710
(一) 零级反应	711
(二) 一级反应	711
(三) 二级反应	714
(四) 三级反应	716
(五) 速率方程的确定	717
§ 19-3 温度对反应速率的影响	720
(一) 温度和反应速率之间的经验关 系式	720
(二) 活化能对反应速率的影响	722
(三) 活化能的物理意义	723
§ 19-4 典型的复杂反应	724
(一) 对峙反应	724
(二) 平行反应	725
(三) 连续反应	726
§ 19-5 反应机理和近似处理方法	729
(一) 反应机理	729
(二) 稳态近似	729
(三) 平衡态近似	730
§ 19-6 化学反应中的动态与平衡	731
(一) 微观可逆性原理和仔细平衡原理	731
(二) 速率常数与平衡常数的关系	732
习题	734

第二十章 各种反应体系的动 力学

741

§ 20-1 链反应	743	(一) 总包反应	819
(一) 直链反应	743	(二) 基元反应	819
(二) 支链反应	746	(三) 态-态反应	820
§ 20-2 液相反应	748	§ 22-2 势能面及反应途径	823
(一) 遭遇对	748	(一) 势能面	823
(二) 扩散控制的反应	750	(二) 反应体系在势能面上的运动	826
(三) 液相中的快速反应	751	(三) 势能面的特征对反应的影响	828
(四) 化学振荡反应	754	§ 22-3 分子反应动力学实验	830
§ 20-3 催化反应	756	(一) 激光的基本原理和激光器	831
(一) 催化剂的特性	756	(二) 特定状态的反应物制备	835
(二) 均相催化反应	759	(三) 反应的测量	838
(三) 气固相催化反应	760	习题	841
(四) 络合催化反应	765	第二十三章 电解质溶液	843
(五) 不对称催化反应	767	§ 23-1 电解质溶液的导电现象	845
(六) 酶催化反应	769	(一) 金属导体和离子导体	845
§ 20-4 流动体系反应	770	(二) 法拉第定律	845
(一) 连续管式反应	771	(三) 电解质溶液的电导率	848
(二) 连续釜式反应	773	(四) 离子的电迁移和迁移数	851
§ 20-5 光化学反应	775	§ 23-2 电解质溶液的活度和活度系数	856
(一) 光化学基础	775	(一) 离子强度和活度系数	856
(二) 光化学反应的类型	779	(二) 强电解质的离子相互作用理论	858
习题	781	习题	863
第二十一章 基元反应的速率		第二十四章 电化学热力学	867
理论	787	§ 24-1 可逆电池的电动势	869
§ 21-1 双分子反应的简单碰撞理论	789	(一) 化学反应的吉氏自由能变化和可逆	
(一) 硬球碰撞模型	789	电池的电动势	869
(二) 反应硬球碰撞模型	791	(二) 可逆电池和不可逆电池	871
(三) 反应碰撞模型与实验结果比较	792	(三) 可逆电池的电动势测定	872
§ 21-2 反应速率的过渡态理论	794	(四) 可逆电池电动势与物质活度的	
(一) 过渡态理论	794	关系	873
(二) 过渡态理论的热力学处理	798	(五) 可逆电池的电动势和温度关系	875
§ 21-3 单分子反应理论	801	§ 24-2 电极电势和标准电极电势	878
(一) 林德曼理论	802	(一) 电池电动势产生原因	878
(二) RRKM 理论	804	(二) 电极电势表达式	879
§ 21-4 分子轨道对称守恒原理	805	(三) 标准电极电势	880
(一) 实验事实	806	(四) 可逆电极的种类	882
(二) 能量相关原理	807	(五) 电极电势和电池电动势的计算	884
(三) 前线轨道理论	810	§ 24-3 浓差电池和液体接界电势	885
习题	812	(一) 浓差电池	885
第二十二章 分子反应动力学	817	(二) 液体接界电势	886
§ 22-1 化学反应的不同层次	819	(三) 液体接界电势的计算	887

§ 24-4 离子选择性电极和膜电势	888	(三) 金属的腐蚀和防腐	919
(一) 用氢离子选择性电极测溶液 pH	889	(四) 化学电源	921
(二) 离子选择性电极的一般工作原理	890	§ 25-4 电化学中的若干现代研究课题	926
(三) 膜电势	891	(一) 表面电化学	926
§ 24-5 电势-pH 图及其应用	891	(二) 电极过程的时空分辨	931
(一) 电势-pH 图的涵义	891	(三) 光电化学	933
(二) 电势-pH 图的构建及其应用	892	习题	935
习题	894	附录	939
第二十五章 电化学动力学及其 应用	901	I 一些单质及化合物的热容与温度的关系 (101.325 kPa, 298.15 K)	939
§ 25-1 电极极化	903	II 一些有机化合物的标准燃烧焓 (298.15 K)	949
(一) 极化和超电势	903	III 国际单位制(SI)	949
(二) 氢超电势理论	905	IV 一些物理和化学的基本常数(1986 年 国际推荐值)	950
(三) 超电势的测量方法及其应用	907	V 常用的换算因数	951
§ 25-2 电化学测量	910	VI 化学上重要点群的特征标表	952
(一) 循环伏安法	910	参考读物	964
(二) 计时电流和计时电位法	913	主题索引	967
(三) 交流阻抗法	914	外国人名索引	978
§ 25-3 应用电化学	916		
(一) 电解	916		
(二) 金属的电沉积	917		

第一章 量子力学基础

内容提要：

现代化学从分子和原子水平上认识物质本质和化学反应规律的基本理论基础是量子力学。因此本章中将介绍物理化学中涉及到的量子力学基本原理和基础知识,例如微观粒子的波粒二象性、不确定关系、量子力学基本假定和薛定谔(Schrödinger)方程,以及用它们来处理微观物体运动的基本方法,并运用这些原理和方法讨论一些典型的简单体系。

学习要求：

由于微观物体运动遵循量子力学,所以掌握量子力学基础对学习有关微观结构和运动的章节非常重要。通过本章学习要求(1) 弄清微观粒子运动的基本特征以及与宏观物体运动规律的区别;(2) 了解量子力学的基本假定以及与此相关的波函数,力学量算符,本征值和平均值等概念;(3) 初步学会用量子力学研究微观物体(如电子、原子和分子等)运动的方法(即根据研究对象及边界条件建立相应的量子力学运动方程——薛定谔方程,及对简单方程求解)。