



中国科学技术大学
University of Science and Technology of China

物理化学 I

授课教师：汪文栋

Email: wangwd@ustc.edu.cn



教材和参考书

- 《物理化学》 傅献彩等（南大第五版）
- 《热学》 张玉民（科大）
- Physical Chemistry, *Iran Levine*
- Physical Chemistry, *Peter Atkins et al.*
- 《物理化学·概念辨析·解题方法》 范崇正（科大）
- 《物理化学》 孙世刚 等（厦大）



第0章 绪论

Chapter 0 Introduction



§ 0.1 物理化学的研究目的和内容

一、什么是物理化学？

- 化学学科的一个重要分支；
- 以物理学思想和实验手段，借助数学工具，系统研究所有物质体系的化学行为的最一般原理、规律和方法。
- Physical Chemistry studies the underlying physical properties and behaviors of the chemical systems. (Levin)

➤ 化学物理：

- 理论化学
- 研究化学领域中的物理学问题；
- 偏数学、物理方法，以理论物理为工具
- 随着量子力学而发展，作为学科出现晚于物理化学



➤ 化学和物理学密不可分：

- 化学行为总是伴随着一定的物理过程；
- 宏观：化学反应常伴有物理变化（ p, V, T, C 等）；物理因素（热，光，电，磁等）的影响引起化学行为变化；
- 微观：微观物理状态从根本上直接决定了物质体系的性质和化学反应性能
 - ✓ 分子中电子的运动状态
 - ✓ 振动和转动
 - ✓ 分子间相互作用



二、物理化学的研究目的

- 物理化学主要是为了解决生产实际和科学实验中向化学提出的理论问题，揭示化学变化的本质，更好地驾驭化学，使之成为生产实践服务。

1. 物理化学在生产实践中的重要性

- 是实现化学、化工新工艺的理论基础；对现代基本化学工业的整个生产过程的建立起到重要的作用。
- 例如：接触法制备硫酸；氨的合成和氧化；有机合成工业；化学纤维工业；合成橡胶工业；冶金、石油、建材、农药生产等。



2. 物理化学对其他化学学科发展的重要性

- 物理化学是研究化学过程中普遍性的更本质的内在规律性，无机化学、有机化学和分析化学在解决具体问题，常常需利用物理化学知识和方法。
- 例如：
 - ✓ 在无机化学中涉及的“电子云”、“化学键”、化学反应“平衡常数”的概念等。
 - ✓ 设计有机合成反应：热力学可行，产物结构分析，反应机理的探讨
 - ✓ 分子生物学：物理化学提供其基本化学过程中的细节及生物大分子结构等



三、物理化学的研究内容

- 化学热力学：化学变化的方向和限度问题
(Chemical Thermodynamics - Equilibrium)
- 化学动力学：化学反应的速率和历程（机理）问题
(Reaction Kinetics - Change)
- 物质结构：物质结构与性能之间的关系
(Structure & Quantum Chemistry - Structure)
- 物理化学四大分支学科：
热力学，动力学，结构化学，量子化学
- 物理化学专门分支：热化学，电化学，光化学，催化化学，胶体化学，溶液，界面，激光化学 等等



1. 化学变化的方向和限度问题

- 化学热力学：反应的能量变化关系，反应的方向性，化学平衡，相平衡，以及各种条件对平衡的影响
- 统计热力学：根据大量微观粒子服从的统计规律，从系统微观性质推算宏观性质，微观和宏观性质的桥梁

➤ 例：C (graphite) \rightarrow C (diamond)

298K, $p = 1 \text{ atm}$, 反应不能进行 ($\Delta_r G_m^\ominus > 0$)

$p = 1.52 \times 10^9 \text{ Pa}$, 反应可能进行 ($\Delta_r G_m \leq 0$)

➤ 例：甲烷偶联反应





2. 化学反应的速率和机理问题

- 化学动力学：各种条件对反应速率的影响和控制；反应机理，中间步骤，副反应；催化剂调节反应速率。

➤ 例：合成氨反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ (Haber-Bosch Process)

- ✓ 常温常压下，热力学可行 ($\Delta_r G_m < 0$)，但实际无产物生成
- ✓ 工业生产： $T \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, $p \sim 20\text{-}50\text{ MPa}$, Fe基催化剂
- ✓ 实际反应体系需结合热力学和动力学两方面考虑



Fritz Haber
(1868-1934)

1918年诺贝尔化学奖
“the synthesis of ammonia from its elements”



Carl Bosch
(1874-1940)

1931年诺贝尔化学奖
“the invention and development of chemical high pressure methods” ¹⁰



3. 物质结构与性能之间的关系

- 结构化学：研究原子、分子和晶体等物质的微观结构以及结构和宏观性质的关系。
- 量子化学：量子力学基本方程（Schrödinger方程）求解组成体系的微观粒子之间的相互作用及其规律，从而揭示物性与结构之间的关系，分子结构和化学键

➤ 例如：

- ✓ 具有特殊性能的材料，如耐高温、高压材料；耐腐蚀材料；如超导材料、纳米材料，生物活性。
- ✓ 物质结构知识 → 设计合成新材料
- ✓ 了解化学热力学和动力学的本质问题，必须了解物质结构



§ 0.2 物理化学的建立和发展

一、物理化学的建立

- 十八世纪开始萌芽：
 - ✓ 从燃素说到能量守恒与转化定律
- 十八世纪中期：
 - ✓ “物理化学”术语 (罗蒙诺索夫, 俄国)
- 1887年, 物理化学学科建立
 - ✓ “物理化学杂志” (德文) 创刊



(1853-1932)

W. Ostwald

1909 Nobel化学奖

- 化学平衡
- 反应速度原理
- 氨催化氧化制硝酸
- “糊涂的哲学家”



(1852-1911)

J.H. van't Hoff

1901 Nobel化学奖

- 化学动力学法则
- 渗透压规律
- 化学平衡
- 立体化学



二、物理化学发展的三个阶段：

1. 1887年～1920's:

- 化学热力学的成熟和完善
- 宏观化学反应速率理论和动力学的建立

2. 1920's ~ 1960's

- 原子结构和量子理论
- 物质结构和化学变化的微观规律探索

3. 1960's ~

- 深度和广度，边缘交叉学科
- 稳态、基态、平衡态→瞬态、激发态、非平衡态
- 单一分子→分子间相互作用



• 近代化学的发展趋势和特点

- ✓ 从宏观到微观：研究分子、原子层次的运动规律，掌握化学变化的本质和结构与物性的关系。
- ✓ 从体相到表相：多相体系中化学反应总是在表相上进行，了解表相反应的实际过程，进一步推动表面化学和多相催化的发展。
- ✓ 从定性到定量：光谱学、检测和数据记录技术发展。
- ✓ 从单一学科到交叉学科：与其他学科进一步相互渗透、相互结合，形成了许多极具生命力的交叉科学。
- ✓ 从研究平衡态到研究非平衡态：对处于非平衡态的开放体系的研究更具有实际意义。



§ 0.3 物理化学的研究方法

- 哲学对自然科学研究的指导，辩证唯物主义方法认识论。
- 遵循“**实践—理论—实践**”的认识过程，
 - ✓ 归纳法，从大量个别实验事实概括到一般
 - ✓ 演绎法，从一般推理到个别的思维过程
 - ✓ 简化法，模型抽象化，理想化，合理假设，统计处理，上升为理论后再实践检验
- 综合应用微观与宏观的研究方法
- 物理 → 化学 → 生物 → ...



一、宏观方法 – 热力学方法

- 研究对象：由众多质点组成的宏观体系
- 基础：热力学三大定律
- 用一系列体系的宏观性质（热力学函数）及其变量描述体系从始态到终态的宏观变化
- 不涉及变化的细节和速率
- 不依赖微观结构
- 经典热力学方法只适用于平衡体系。



二、微观方法 – 量子力学方法

- 用量子力学的基本方程（Schrödinger方程）求解组成体系的微观粒子之间的相互作用及其规律，从而揭示物性与结构之间的关系。

三、微观与宏观综合交叉 – 统计热力学方法

- 结合统计描述与量子力学原理，用概率规律计算出体系内部大量质点微观运动的平均结果，从而解释宏观现象并能计算一些热力学性质。



§ 0.4 物理化学课程特点及学习方法

一、课程特点

- 学科交叉性：化学+物理+数学
- 理论与实践结合：理论课+实验课

二、学习方法

- 注意学习前人提出问题、解决问题的逻辑思维方法，反复体会感性认识和理性认识的相互关系。密切联系实际，善于思考，敢于质疑，勇于创新。
- 注意各章节间及各物理量间的联系和逻辑关系，理解各物理量的物理意义及特征，灵活掌握一些主要公式的使用条件。



- 课前预习，课后复习，勤于思考，敢于提问，不怕争论，培养自学和独立工作的能力。
- 多做习题，通过独立解题，加深对课程内容的理解，检查对课程的掌握程度，培养自己独立思考问题和解决问题的能力。
- 重视实验，把实验课看成是提高自身动手能力和独立工作能力的一个重要环节。