

# 物理化学 第一讲



生物科学等专业本科生主干专业基础课程

**1班主讲教师：王 远 教授 化学与分子工程学院**

**电话：62757497, 13691083578**

**邮箱：wangy@pku.edu.cn**

**办公地点：化学楼 A 324**

**辅导教师：蔡一辰 62758575, 18810910727**

**邮箱：蔡一辰<1901110281@pku.edu.cn>**

**辅导时间：周五3:00-5:00 地点：化学楼 A 324, 322**

**教学资料：<http://www.chem.pku.edu.cn/wangy/PhyChem>**

**或者北大教学网：**

**上课时间：1-16 周，周一 7-8节，周四 1-2节**

**教室：二教316**

# 物理化学课1班教学工程进度表 (2023.2-2023.6)

周次	日期		讲课内容 (章节)	
1	2.20	2.23	绪论、热力学基本概念、第一定律 (1)	功与过程、热与焓 (1)
2	2.27	3.2	理想气体、热化学 (1)	
3	3.6	3.9	Kirchhoff定律 (1) / 第二定律 (2)	熵、熵变计算 (2)
4	3.13	3.16	熵的统计意义、第三定律、自由能 (2)	自由能的计算、温度和压力的影响 (2)
5	3.20	3.23	偏摩尔量、化学势 (3)	<b>习题课 (1-2)</b>
6	3.27	3.30	溶液的化学势、依数性 (3)	非理想溶液、电解质与大分子溶液 (3)
7	4.3	4.6	相律、相平衡、相图 (3)	化学反应等温式、平衡常数 (4)
8	4.10	4.13	标准生成自由能、温度影响 (4) / 电导 (5)	<b>习题课 (3-4)</b>
9	4.17	4.20	可逆电池 (5)	<b>期中考试 (1-4)</b>
10	4.24	4.27	电极电势、电池电动势 (5)	
11	5.1	5.4	<b>放假</b>	<b>放假</b>
12	5.8	5.11	电动势的计算和应用 (5)	
13	5.15	5.18	速率方程、简单级数反应 (6)	复杂反应、活化能、反应速率理论 (6)
14	5.22	5.25	溶液反应、催化、光化学 (6)	<b>习题课 (5-8)</b>
15	5.29	6.1	表面、吸附现象 (7)	表面活性剂 (7)
16	6.5	6.8	分散体系 (8)	胶体基本性质与稳定性 (8)
18	6.19		<b>期末考试</b>	

清明节、劳动节放假安排以学校通为准!

# 教材



《物理化学》（生物类）

高月英 等编著； 北京大学出版社

## 参考书:

《物理化学》

傅献彩 等（南京大学） 编著

高等教育出版社

《大学基础化学习题解析》

北京大学《大学基础化学》编写组

《物理化学》

韩德刚 等

（北京大学）

高等教育出版社

《 *Physical Chemistry* 》

6<sup>th</sup> Ed.,

Ira N. Levine,

Mc Graw-Hill, 2012

# 绪论



化学是一门中心学科，它研究与原子或原子团的重新排列或相互变化相关的运动形式。

化学过程伴有物理过程：

化学反应通常伴随着物理变化，如体积、压力、热效应、电效应、光效应等。物理因素常对化学变化产生较大影响。

从微观上讲，电子、分子的运动状态以及原子间的相互作用决定了物质的性质与化学反应能力。

物理化学是从研究化学现象和物理现象之间的联系入手，探究物质变化基本规律的一门学科。它以物理和数学方法研究化学及相关过程。

**物理化学着重研究化学及相关物理运动的基本规律。**

物理化学一直致力于发展新的实验技术，它们往往在许多学科领域得到快速、重要的应用；

物理化学一直致力于建立化学的理论基础，并利用这些基础发展在整个科学技术领域具有重要应用价值的计算方法；

物理化学致力于解决长期以来存在的科学难题，不断取得重大进展；



物理化学研究的体系范围广阔，从孤立的原子到活的生物体。



物理化学家在将定量的理论和实验方法应用到化学、材料和生物学等诸多领域方面发挥着引领作用。



# **物理化学主要解决以下几方面的问题：**

---

- 1. 化学变化及相关过程中的能量转化的规律，以及变化的方向和限度**
- 2. 化学反应速率和机理**
- 3. 物质的性质与其结构的关系**



# 物理化学研究方法：

**实践----理论----再实践**

**根据实验结果归纳经验定律，提出假说或模型，对于经验定律给出解释和说明。根据假说预测新的性质和规律，有针对性地设计新的科学实验。**

**如果推论与实验结果相符，即假说或模型得到证实，则假说成为可被接受的理论。**

归纳与演绎的逻辑方法，在物理化学中被广泛应用。

任何理论在形成之后，都必须经受实践的检验，从而不断得到充实与发展。

## 物理化学四个主要领域:

---

化学热力学、动力学、量子化学、统计热力学

**化学热力学**以大量质点所构成的宏观体系为研究对象，以两个热力学定律为基础，通过严密的逻辑推理，建立一些热力学函数，从而判别变化的方向和平衡条件。

处理问题时采用宏观方法，通过宏观量的变化推知体系内部性质的变化。不涉及体系内部粒子的结构。

**化学动力学**研究反应速率与机理。激光技术的应用，使人们可以研究超快变化过程。短脉冲激光激发和计算机快速数据处理等研究方法，是分子反应动力学的基本研究手段。

**统计热力学**将大量粒子组成的体系的微观运动和宏观表现联系起来，根据分子的性质计算宏观热力学性质。即从单个或少数粒子的运动规律来推断大量粒子所组成体系的规律。

**量子化学**主要研究分子中有关化学键的问题，根据量子力学的基本方程-----薛定谔方程，计算分子内电子的运动规律。量子力学以能量有一个很小的基本单位和物质具有波粒二重性为基础。

# 物理化学的建立与发展



1887年德文《物理化学杂志》创刊，标志着物理化学成为独立的学科。

在此之前，原子-分子学说，气体分子运动论，元素周期律，热力学第一、第二定律已被建立。

二十世纪，石油和化工工业中大量应用物理化学基本原理，计算机被广泛用于科学研究，上述因素极大地刺激了化学热力学、化学动力学，结构化学，催化和表面化学，电化学、溶液理论、胶体理论等物理化学分支学科的发展。

近几十年来，自然科学发展迅速，对物理化学的发展产生了意义深远的影响，也提出了许多具有挑战性的课题。

新能源的开发与利用：生物质能、太阳能电池、  
燃料电池等。

环境保护：新的化学与生化过程的开发

疾病诊断与治疗：制药、传感，纳米医学，  
纳米材料生物安全性

纳米结构功能材料与器件：基于新原理与新材料的器件

# 物理化学实验方法对生命科学发展的重要性

电泳、核磁共振、渗透压、荧光技术、光散射、X-光衍射、电镜与SPM等，单分子光谱等。

## 现代物理化学实验方法举例：

### 1. 飞秒激光化学

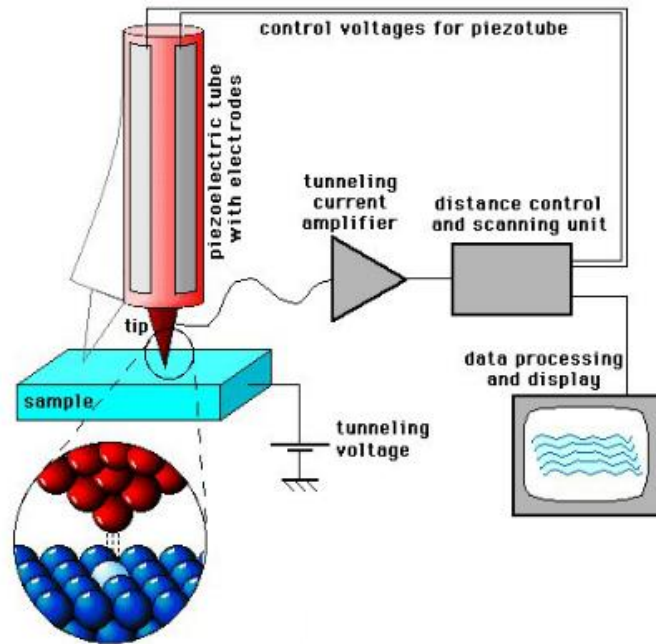
(1999年获诺贝尔化学奖, Zewail),

时间分辨率达飞秒级 ( $10^{-15}$  s)

超快过程研究在生命科学中具有重要作用。

## 2. 扫描隧道显微镜及其衍生物 (SPM)

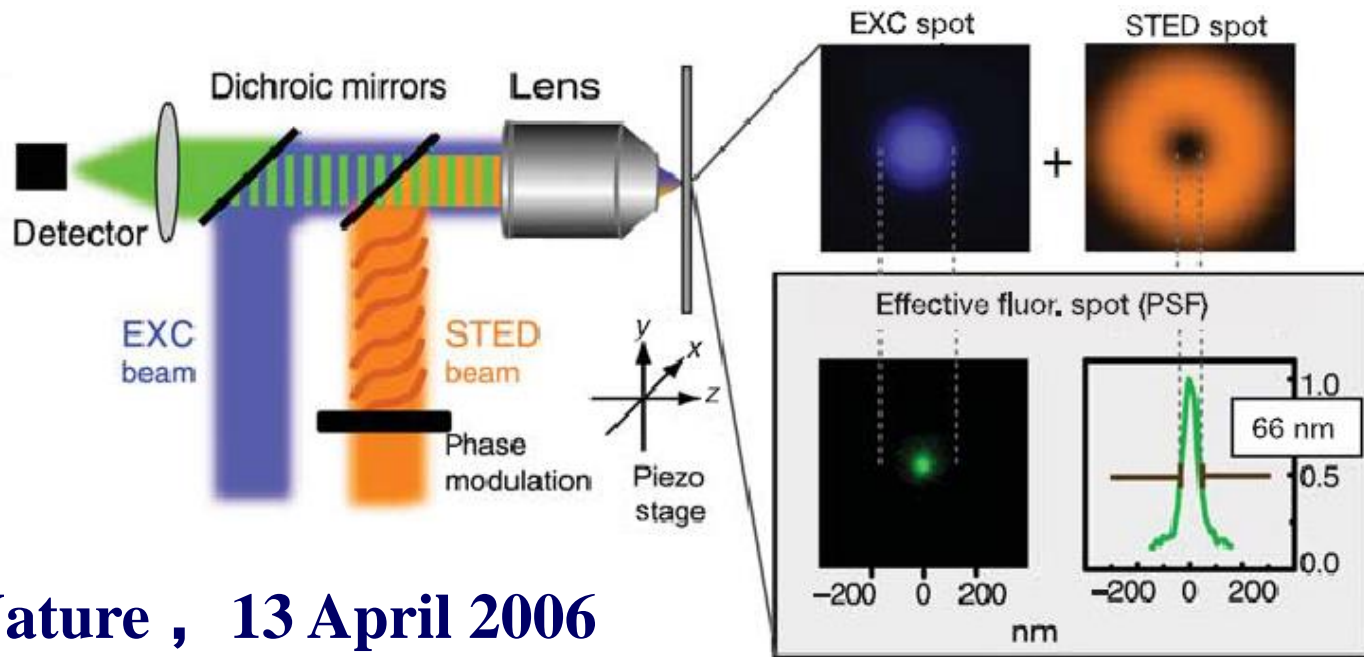
Scanning Tunneling Microscopy ( IBM, Dr. G. Binnig and Dr. H. Rohrer 与发明电镜的 E. Ruska一起，于1986年获诺贝尔物理学奖。) 使空间分辨率达到  $0.1 \text{ nm}$  (  $x, y$ ); ( $z$  方向 $0.01 \text{ nm}$ )



**STM、AFM 在生物学、医学上的应用令人瞩目。**

### 3. 超高分辨荧光显微镜

2014年诺贝尔化学奖授予了E. Betzig, S. Hell 和 W. Moerner,以表彰他们在发展超高分辨荧光显微镜上的贡献。



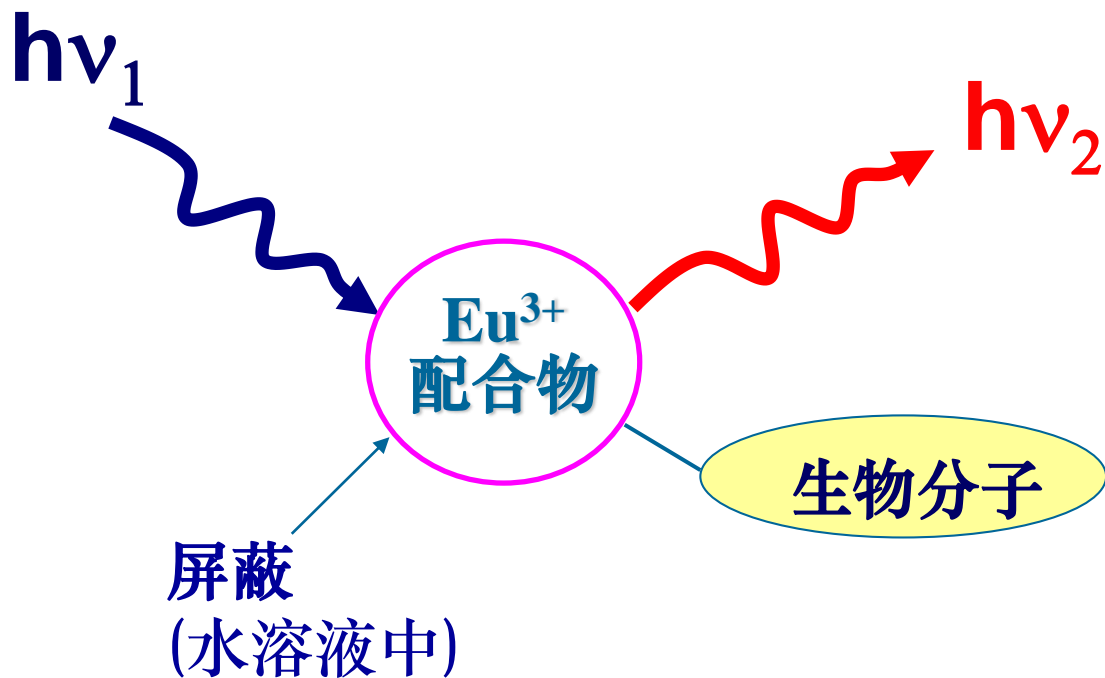
Nature , 13 April 2006

**受激发射损耗显微技术 (stimulated emission depletion, STED)**

当特定的荧光分子被比激发波长长的激光照射时，激发态可以被猝灭回到基态，利用荧光分子的这一特性来减少激发光的光斑大小，从而减少点扩散函数的半高宽以提高成像分辨率。



# 长波光激发Eu<sup>3+</sup>发光纳米生物探针——研究实例



稀土配合物基纳米发光探针示意图

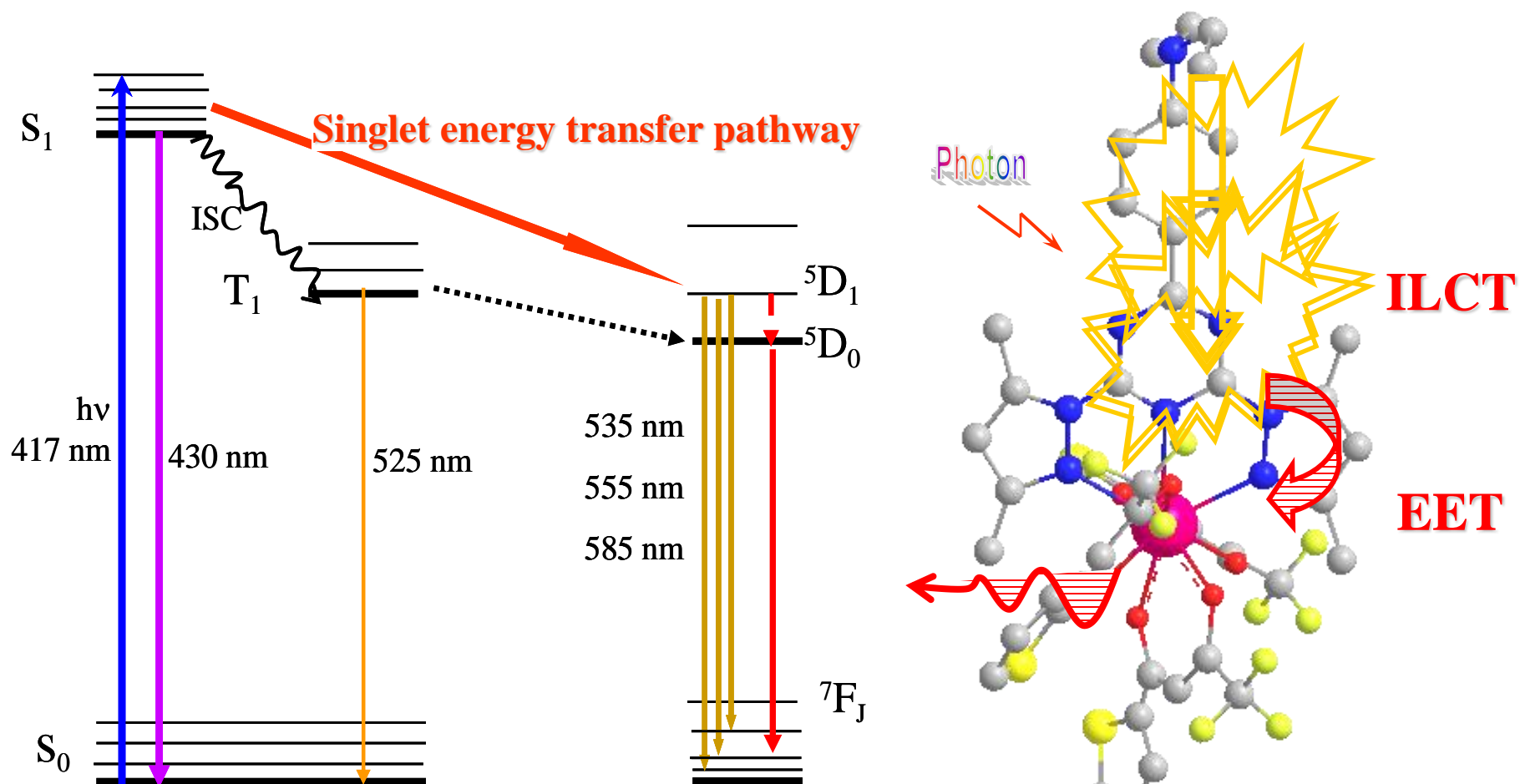
## 优势

1. 长寿命与锐线发射, Stokes位移大.
2. 激发与发射波长适合生物分析.
3. 亮度远高于分子探针.
4. 化学稳定性、光稳定性高.

此类探针兼具高灵敏、高信噪比、探测深度大、生物相容性好、生物样品损伤小、光稳定性高等优点。

**需要解决的问题:** 创造具有优异长波敏化发光性能的稀土配合物, 将其放入所需位置。

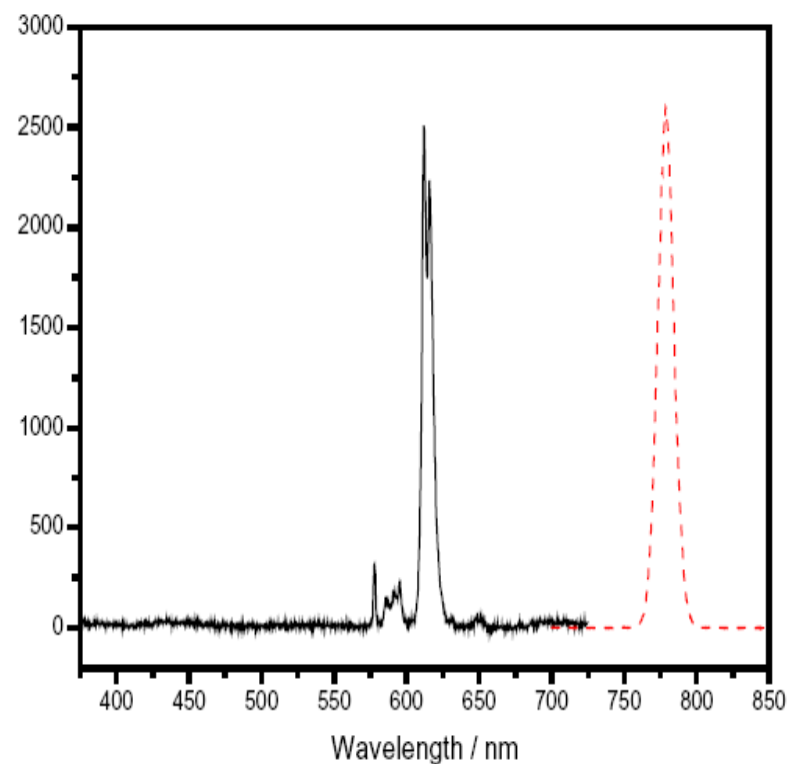
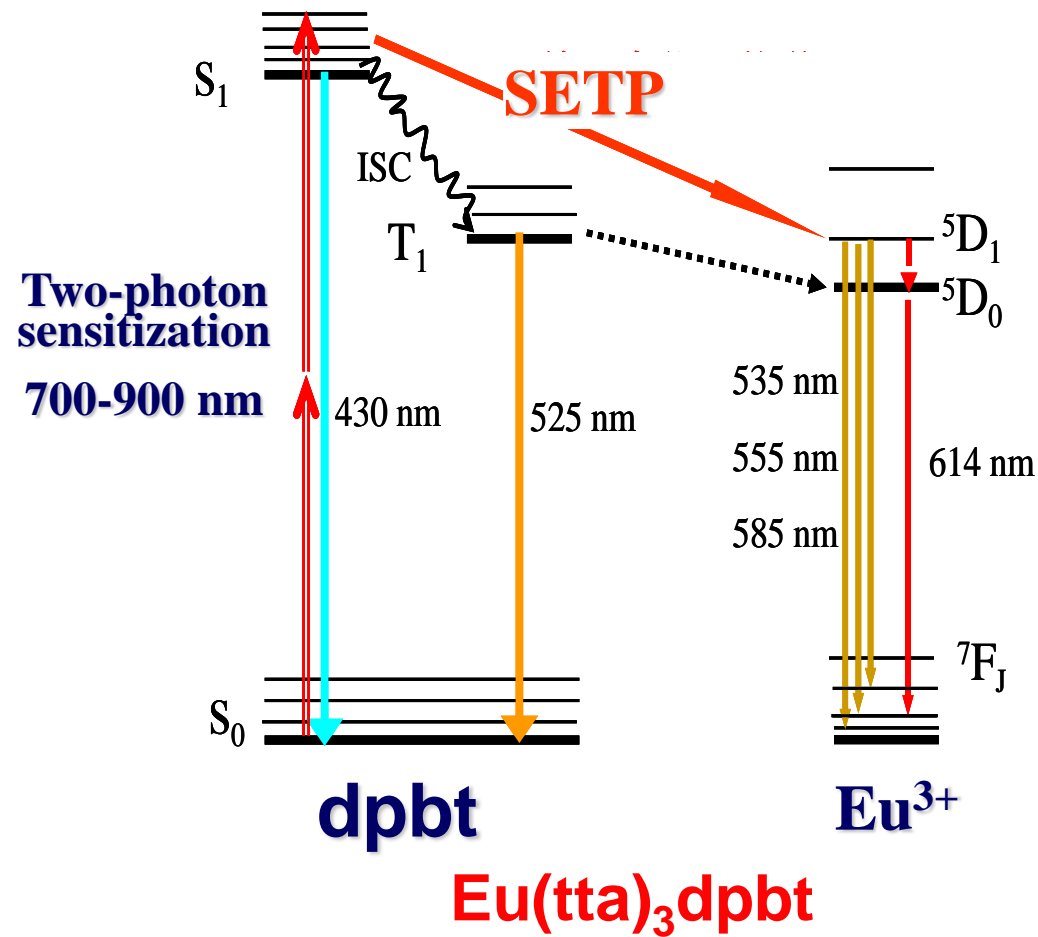
# 长波敏化Eu<sup>III</sup>高效发光配合物与单重态传能途径



**Fig. Energy level scheme showing the energy transfer pathway**

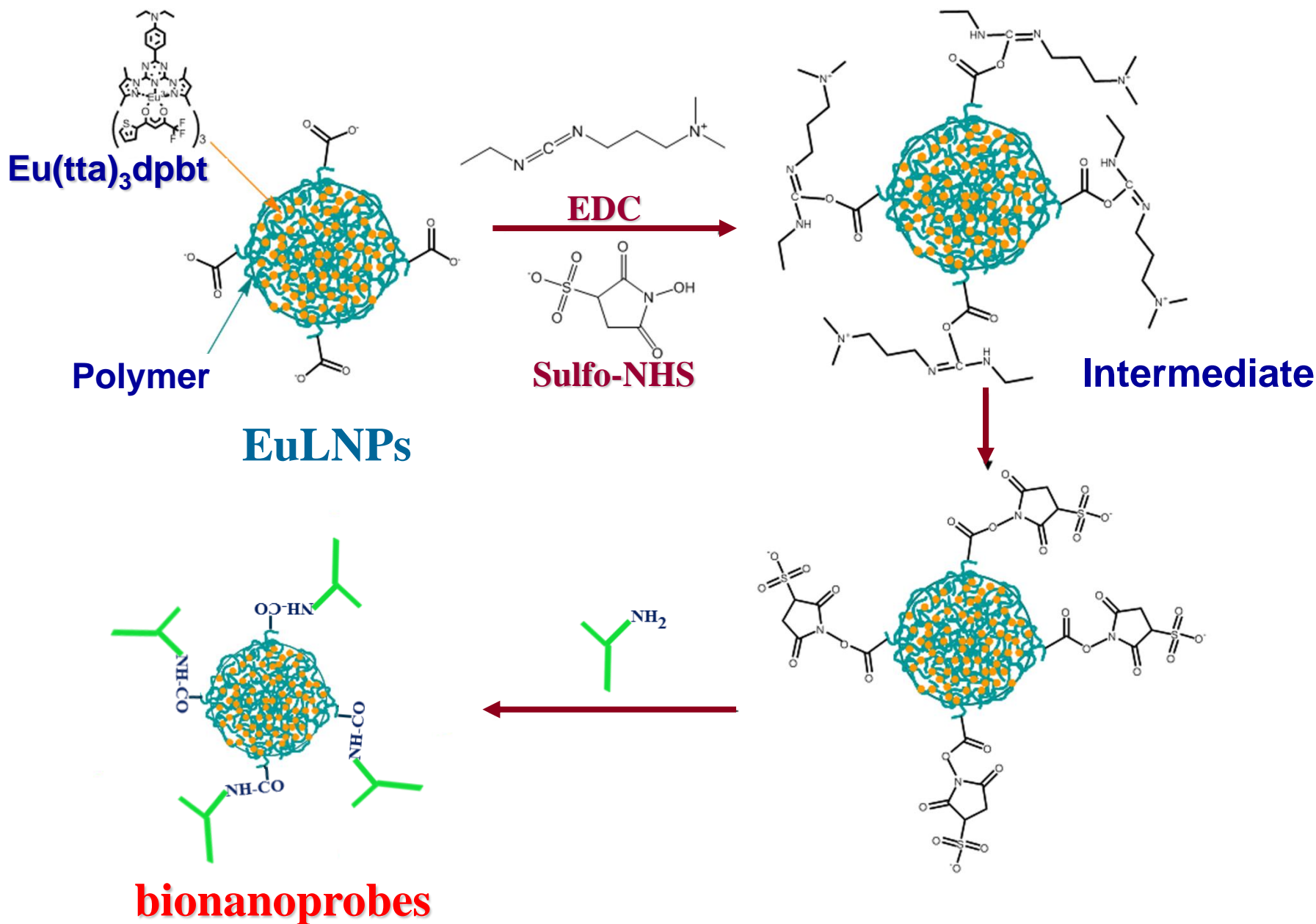
$\lambda_{\text{ex}} \sim 460 \text{ nm};$   
 $\phi = 50 \% \text{ at } 283 \text{ K}$

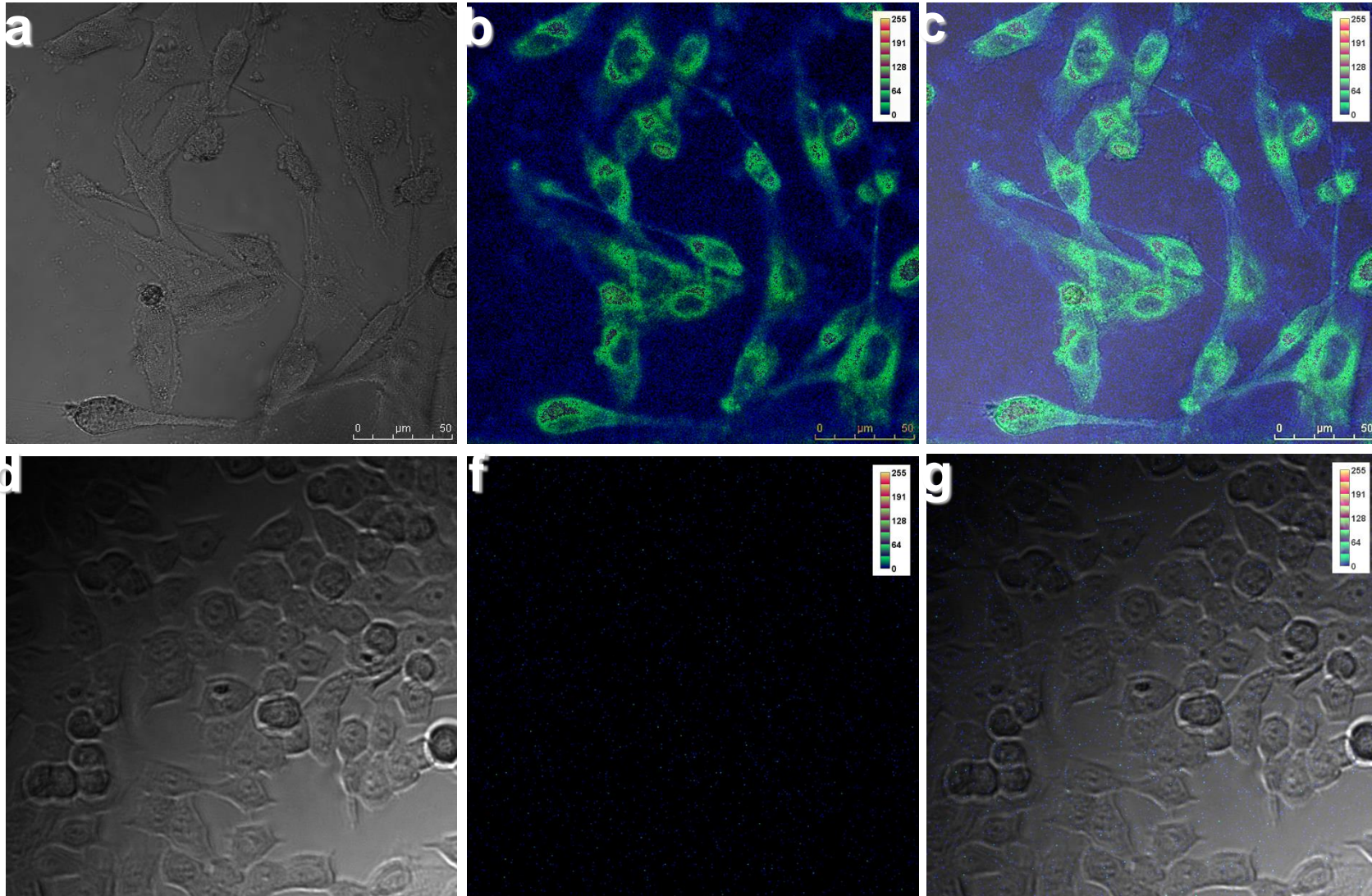
# Efficient $\text{Eu}^{\text{III}}$ luminescence upon two-photon excitation



$\sigma_{808 \text{ nm}} = 157 \text{ GM}$   
 $\sigma \times \phi: 82 \text{ GM}$

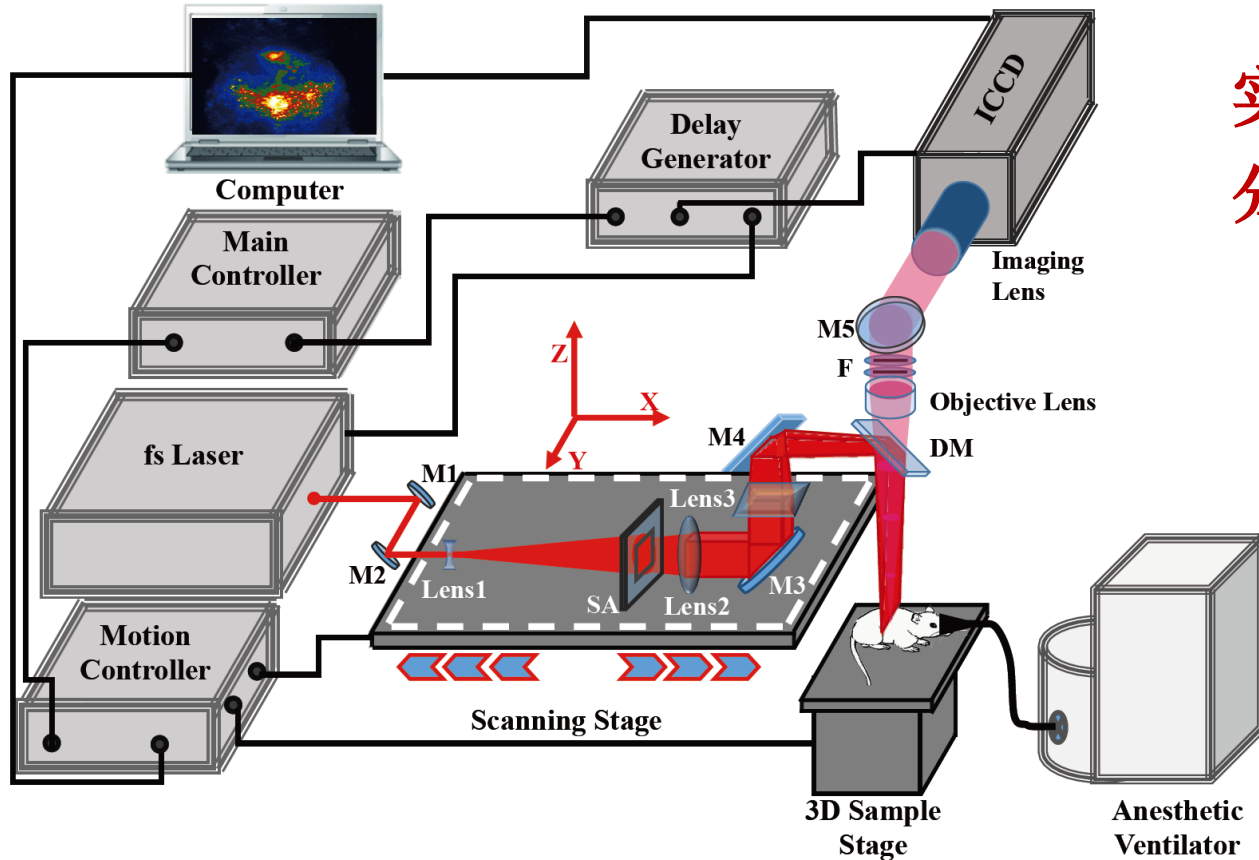
# 纳米生物探针制备途径



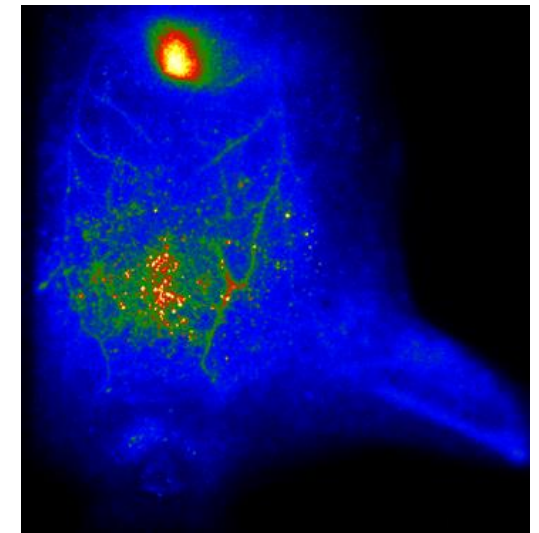
**DIC****TPE****Overlay**

**Fig. Two-photon-excited luminescence images (middle images) and differential interference contrast (DIC) images (left images) for live MDA-MB-231 (a-c) and MCF-7 (d-f) cancer cell lines after 3 h-incubation with antiEGFR@EuLNPs. Scale bars: 50  $\mu$ m.**

# 研制的设备实现了线聚焦双光子扫描激发-面积分成像



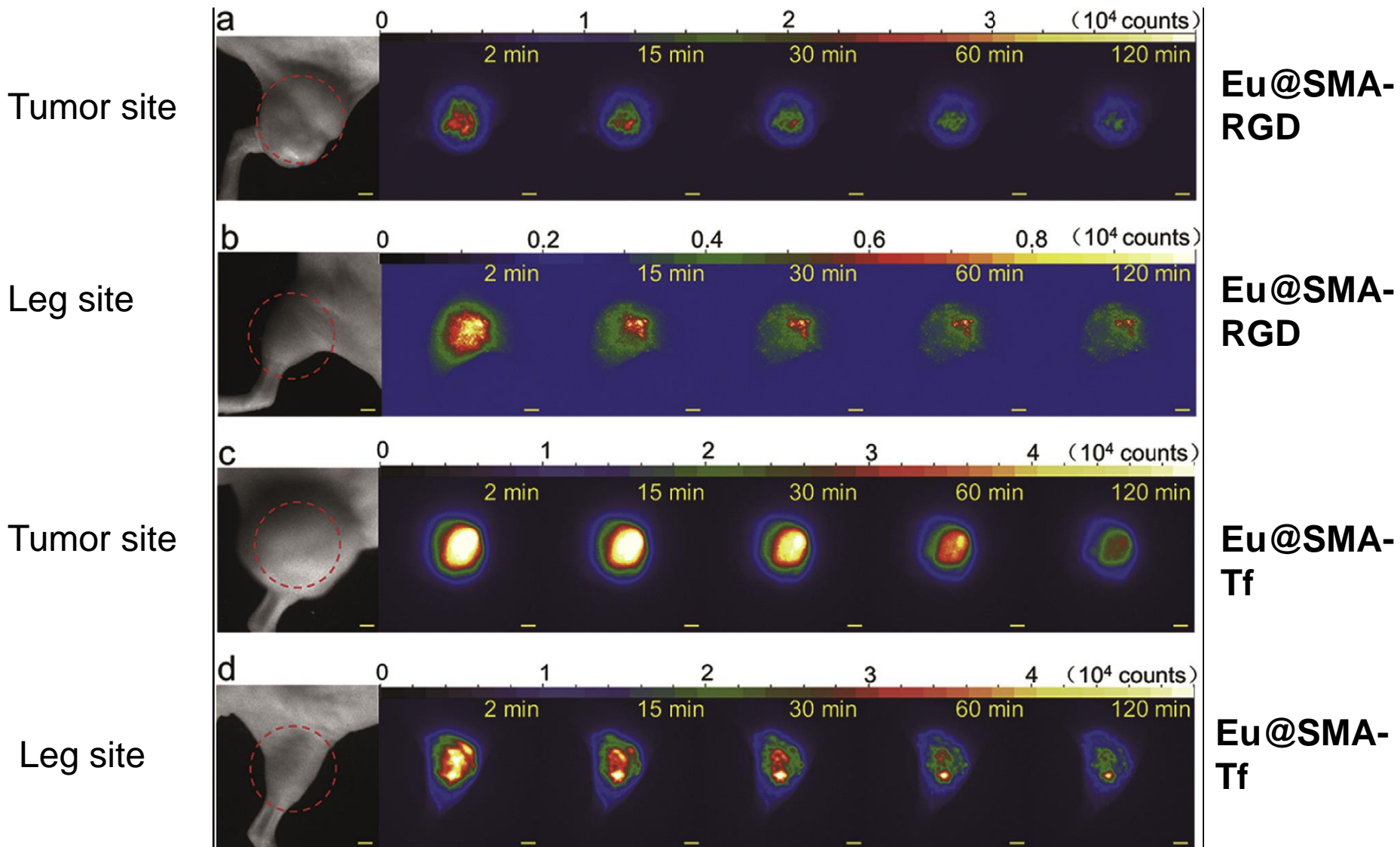
实现大面积快速时间  
分辨双光子激发成像



裸鼠体内纳米探针  
32mm × 32mm

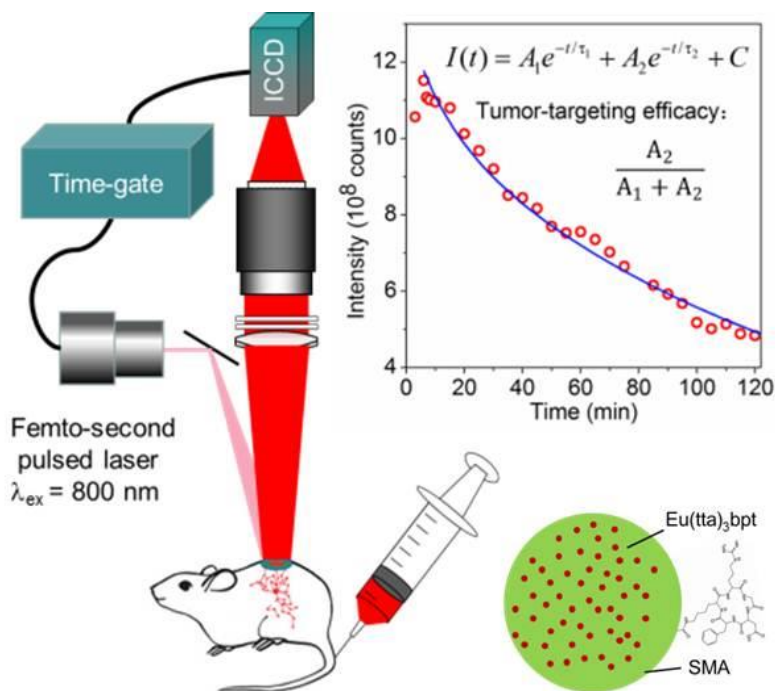
图、线聚焦等光程扫描原理示意图

✓ 长时间延时，探测深度大，成像视野宽；



**Fig. TPE-TR images for Eu@SMA-RGD at the tumor (a) and leg (b) sites, and for Eu@SMA-Tf at the tumor (c) and leg (d) sites. Dimensional scale bars: 2 mm. The inserted red circles show the excitation beam positions. Note the difference in the intensity scale of panel a and b.**

The reliable noninvasive observation and quantitative analysis of the tumor-targeting dynamic behaviors in living mice of nanocarriers (Eu@SMA-RGD and Eu@SMA-Tf) were successfully carried out on the home-built TPE-TR imaging equipment. Three parameters for the nanocarriers, namely the tumor-tissue trapping efficacy, the average retention time in tumor tissues, and the circulation time constant in the bloodstream could be obtained as the features of the transportation and tumor-targeting kinetics of nanocarriers in living animals.



**Tumor tissue trapping efficacy:  $A_2/(A_1+A_2)$**

**Average retention time:  $\tau_2$**

**Circulation time constant:  $\tau_2$**



# 物理化学在生命科学研究中具有重要作用



- 1. 生物体内物质与能量的吸收和代谢遵守热力学原理**
- 2. 肌肉活动、心脏压缩、肾脏作渗透功，其能量转化都符合能量守恒定律**
- 3. 化学动力学原理可阐明生物体系酶催化作用机理**
- 4. 电化学原理有助于了解生物呼吸链的电子转移和生物膜电势**
- 5. 表面与胶体化学知识可用于研究生物膜的性质和结构，以及生物体内物质的传递。**

# 化学、物理变化是生命过程的基础



许多重要的生命过程研究需使用物理化学基本原理和方法, 对生命过程认识程度的深化也有待物理化学的发展。

例如：生物的生命，药物的作用机理，蛋白折叠与相互作用，细胞膜的离子通道，神经传导过程等。

# 物理化学学习方法

---

- 1、正确理解概念、公式的物理意义和适用条件
- 2、课前预习
- 3、课后复习
- 4、重视习题训练, 习题课  
作业 (记入总成绩)
- 5、复习数学知识
- 6、关于笔记

# 考试与成绩：



总评分：100分，其中

平时成绩：10分

（含作业、测验、课堂讨论）

期中考试（包括1-4章内容）：40分

期末考试（包括5-8章内容）：50分

## 关于作业的说明：

1. 1-8章每章一次作业，作业在该章内容结束后一周内交。
2. 作业应写在规范的习题本上，须写明完整的推演过程，作图题应使用坐标纸或计算机作图。
3. 作业务必独立完成。
4. 每次作业中将有一半同学的作业得到批改。

# 第一章 热力学第一定律



第一章作业：1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 15.

“

# 第一章学习内容

1. 1 热力学研究的对象、限度及其发展
1. 2 **热力学的一些基本概念**  
体系和环境、状态和状态函数、过程和途径
1. 3 **热力学第一定律**  
热力学能、热和功、热力学第一定律及其数学表达式
1. 4 功与过程  
**体积功**、可逆过程、相变过程中的体积功
1. 5 热与**焓**  
简单变温过程、相变过程、焓
1. 6 热力学第一定律对理想气体的应用  
理想气体的热力学能和焓, **Gay·Lussac—Joule**(盖·吕萨克—焦耳)  
实验, 理想气体的 $C_p$ 与 $C_v$ 之差, 绝热过程
1. 7 热化学  
化学反应的热效应、反应进度、热化学方程式
1. 8 **Hess (盖斯)定律**
1. 9 几种热效应  
**生成焓、燃烧焓、溶解热与冲淡热、离子生成焓**
1. 10 反应热与温度的关系—**Kirchhoff (基尔霍夫) 定律**

# 1. 1 热力学研究的对象及其发展

热力学是研究宏观体系在能量转换过程中所遵循的规律的学科。用热力学基本原理研究化学及有关物理现象就称为化学热力学。

化学热力学可以解决化学反应中能量如何转换、在指定条件下化学反应朝着什么方向进行以及反应进行的限度问题。

利用热力学第一定律计算化学反应热效应；利用热力学第二定律来解决化学和物理变化的方向与限度，以及相平衡和化学平衡的问题；用热力学第三定律阐明绝对熵的数值。

## **化学热力学的特点:**

**化学热力学研究的对象是由大量质点(原子、分子等)所构成的集合体。它所讨论是宏观性质(如温度、压力、体积等)。所得到的结论是大量质点的平均行为, 具有统计意义。**

**对个别或少数分子、原子的行为, 热力学是无法处理。**

**只需知道体系的起始状态和最终状态以及过程进行的外界条件, 就可进行相应的计算。它不依赖于物质结构的知识, 也无需知道过程进行的机理, 因而可以方便地得到广泛应用。**

**化学热力学只研究变化能否自动发生, 发生到什么程度, 即它不涉及过程进行的速度问题。**

**热力学有牢固的实验基础, 其结论有高度的普遍性和可靠性。**



**热力学发展至今已有一百多年的历史，在研究宏观体系平衡态性质、处理体系在可逆过程中能量相互转化问题方面已形成一套完整的理论和方法。**

### **平衡态热力学：**

**研究处于平衡态的宏观体系的状态性质、处理体系在变化过程中能量相互转化等问题。**

### **非平衡态热力学：**

**远离平衡态的体系的热力学。在过去几十年中，此领域的研究已取得了一些成果。1969年比利时科学家 Prigogine (普利高京) 等人创立了耗散结构理论，荣获1977年诺贝尔化学奖。**

# 1.2 热力学的一些基本概念

## 1.2-1 体系和环境

用热力学方法研究问题时，首先要划出研究对象。

**体系：**被划出来作为研究对象的这一部分物体及其空间就称为体系。

**环境：**体系以外的其他部分就称为环境。

环境通常是指与体系有相互影响(物质或能量交换)的有限部分。

体系和环境之间的边界可以是实在的物理界面，也可以是抽象的数学界面。

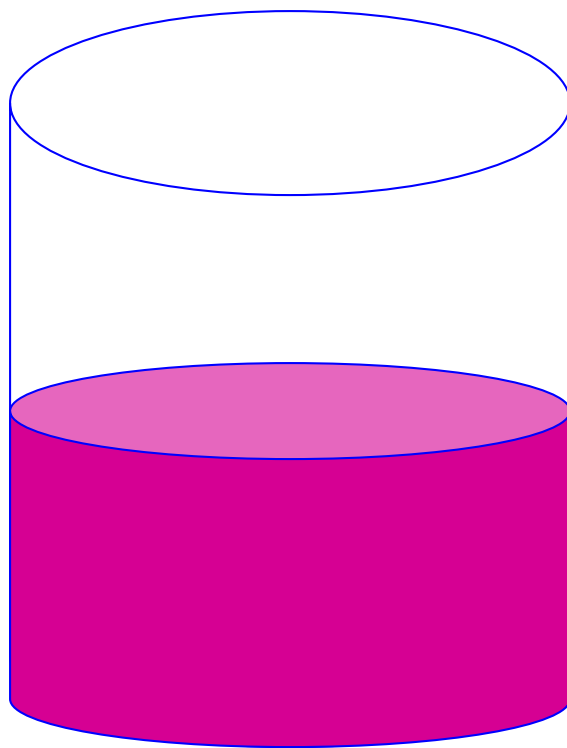
**体系选择的原则是要使处理问题的方法尽量简单。**

根据体系与环境的关系，热力学体系可分类为：

- (1) **敞开体系**(开放体系)：体系与环境之间既有物质交换，也有能量交换。
- (2) **封闭体系**：体系与环境之间只有能量交换，没有物质交换。
- (3) **孤立体系**(隔离体系)：体系与环境之间既无物质交换，也无能量交换。

自然界里没有真正的孤立体系，如果把所研究的对象连同与它有关系的环境看做一个整体，此时这个体系可作为孤立体系来处理。

例：对封闭容器中的金胶体溶液划分体系与环境。



## 1.2-2 状态和状态函数

热力学体系的状态有平衡态和非平衡态。

热力学平衡包括热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡。

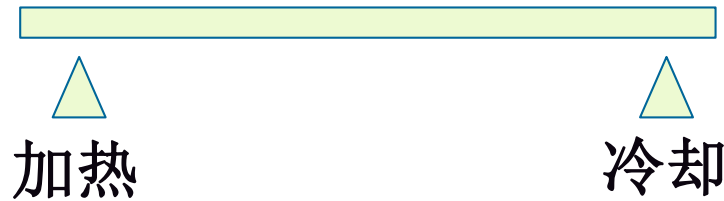
**热力学平衡态体系：**各部分的温度、压力相等，各相的组成和数量不随时间而改变；体系内无不平衡的力存在，无热量的流动和物质的净转移，与环境也没有宏观的物质交换。

**非平衡态体系：**不满足上述所有条件的状态，体系内不同部分有宏观物理量不相等。

**平衡态公理：**一个孤立体系必将趋于唯一的平衡态，且不会自动离开该状态。

**定态：**体系状态不随时间改变的非平衡态。

靠体系内部进行着的热传导、扩散或化学反应等宏观过程和与外部环境交换物质、能量等途径，使体系的宏观状态不随时间改变。



生物体在发展的某个阶段可以近似处理为定态。

生物体何时处于平衡态？

体系处于一定状态时，其状态性质（ $T$ 、 $P$ 、 $V$ ）都有确定的数值，这些性质中有一个发生了变化，体系状态即发生了变化。

(1) **容量性质**：此类性质的数值与体系中物质的数量成正比；具有加和性。体积、质量、热容量等都是容量性质。

(2) **强度性质**：此类性质的数值与体系中物质的数量无关，无加和性。温度、压力、粘度、密度、折光率等都为强度性质。

两个容量性质之比常常为强度性质，如密度，摩尔体积，比热(热容量与质量之比)等。

规定体系的状态究竟需要确定几个状态性质，热力学本身并不能预见，这只有从经验来归纳。

对于纯物质单相体系，要规定它的状态，需要有三个变量一般采用温度、压力和摩尔数 (T、P、n)。

$$V = f(n, p, T) = \frac{nRT}{p} \quad \text{理想气体}$$

对于多组分体系，要确定它的状态，除P、V、T外，还需要知道其组成： $T = f(p, V, n_1, n_2, \dots, n_i)$

通常选择最易测定的体系性质作为独立变量，把其它性质表示成这些独立变量的函数，称它们为**状态函数**。

T、P、V、热力学能U、焓H、熵S、Helmholz自由能F和Gibbs自由能G都是状态函数。



# 状态函数性质：



- (1) 状态函数是状态的单值函数。
- (2) 状态函数的改变量只与体系的始、终态有关。经循环过程，任意状态函数的变化必定为零。
- (3) 状态函数的集合(和、差、积、商)也是状态函数。

体系的状态发生变化时，状态函数的值可能发生改变，但其改变值只与变化过程的始、终态有关，与体系变化的途径无关。

**状态函数的微小改变量是全微分：**  $Z = f(x, y)$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy = Mdx + Ndy$$

$$\text{其中：} M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y ; N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x$$

对Z求二阶偏微商，即：

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x , \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

∵ Z是状态函数，其二阶偏微商与求导次序无关

$$\therefore \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

# 小结



物理化学简介

物理化学在生命科学研究中的作用

热力学研究对象

体系：开放体系，封闭体系，孤立体系

环境

状态与状态函数，状态函数性质