

[美] A.W. 亚当森 著



物理化学教程

上

高等教育出版社

物 理 化 学 教 程

上 册

〔美〕 A. W. 亚当森 著

华南工学院 北京化工学院 物理化学教研室 译
浙 江 大 学 暨 南 大 学
誉文德 审校

高 等 教 育 出 版 社

原书是美国近年来出版的一本比较有特色的物理化学教科书，特点是既从宏观方面进行讨论，又从分子水平方面来处理物理化学的内容。体裁上，每一章分为基本内容、注释和评论、专题三个部分，既保证了基础学习的需要，又指出了进一步学习的线索。章末均附有习题和问题。

本书译文分上、下两册出版。上册共 11 章，包括气体分子运动论、化学热力学、热化学、物质的某些加和性的物理性质、化学平衡、相平衡、非电解质溶液等内容。下册共 10 章，包括电化学、动力学、波动力学、分子对称和成键、分子光谱及光化学、固态、胶体、核化学和放射化学等内容。其中第 1—6 章为北京化工学院物理化学教研组译；第 12—13 章为浙江大学物理化学教研组译；其余 13 章为华南工学院物理化学教研室和暨南大学物理化学教研组译。全书由华南工学院普文德教授审校。

本书可作理工科大学化学系、化工系师生的物理化学参考书。

ARTHUR W. ADAMSON
**A TEXTBOOK OF PHYSICAL
CHEMISTRY**
ACADEMIC PRESS, INC., 1973

物 理 化 学 教 程

上 册

〔美〕A. W. 亚当森 著

华南工学院 北京化工学院 物理化学教研室 译
浙 江 大 学 暨 南 大 学

普文德 审校

高等教育出版社出版

北京发行所发行

人民书店印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 16.75 字数 404,000

1981 年 10 月第 1 版 1983 年 10 月第 1 次印刷

印数 00,001—17,500

书号 13010·0691 定价 2.55 元

序 言

对学生讲授初级物理化学的方法看起来好象很有限，而且这些方法统统已被前人试用过了。但是教学问题是一个复杂的问题，它随着时间而转移。目前已有大量传统初级物理化学内容放在初等普通化学的教科书里，它通常是以简介形式出现的。与此同时，过去通常在研究生课程里的材料现在则转用于本科课程。问题在于对一个课程增加新材料是容易的，而如何避免它成为没有内在联系的外加物则是很困难的。

老一些的物理化学教科书已经逐渐发展成为一个连贯的、统一的讲授体系，在这个体系中学生可以通过接受一系列循序渐进的材料而取得进步。本书则企图使我们的叙述能达到与现代观点相称的水平。

传统的物理化学课程还有第二个作用——一个我认为谁也不敢否定的作用，那就是通过实践和课堂教学来训练学生的科学思维。我们要求学生开始对每一个物理化学关系式所包含的原理及其近似性有一个有批判性的理解。他应该知道某一种处理方法的局限性，因而对它的适用范围有真正的理解。学得好一些的学生应该获得对原理或假设进行变换而取得一些改善了的推导方法的能力。我认为必要的是：对加进书中的较新材料的讲授应有合理的深度，以便能向学生提出与传统题目一样的要求。这样做法是为了避免使物理化学成为叙述性课程，这种课程只要求学生接受高级处理结果而不给他们评价这些方法的理论基础。

对这本教科书的材料的讲授顺序及精神需要进行一些解释。首先遇到的问题是由于现代物理化学存在着两个方面所引起的。

一个方面是宏观及表现性质的问题，例如热力学、相平衡及电化学，这是经典的方面，而传统的教科书几乎是全部用于叙述这些问题的。另一个是分子及理论方面，例如统计热力学及波动力学。现代的课程对于物理化学的这两个主流都给以同样的重视，但对于最佳的讲授的次序则有不同的意见，而目前的教科书在这个问题上有明显的差异。坦率地讲，这就是把波动力学放在书的前半部或后半部的问题。一方面，理论的讲授可以提高洞察力，因而看来是应该把它放在经典材料之前；而另一方面，表现现象是由我们所知道的科学亦即实验事实所组成的，例如，把热力学的概念放在与分子细节有关的理论之前是合乎逻辑的。另一个有实际意义的论点是：通过宏观的道路进入物理化学比起一开始就大谈其波动力学更容易为学生所接受。在一年的物理化学课程的进程中，学生们的科学成熟性有明显的提高，而波动力学确实是一个困难的科目。

我所采取的讲授次序是企图对上述各种考虑都有所反映。本书的前半部是随着一般的宏观顺序，但同时也有大量的有关分子的处理。随着第一章气体之后，第二章就讨论分子运动理论，并介绍玻尔兹曼原理。第三章继续着重在分子水平上讨论极化度、偶极矩及磁矩，用玻尔兹曼原理处理摩尔极化。（第三章还包括光吸收的表现问题，这是因为作为一个工具来讲，这个题目是太重要了，因而不能推后至分子光谱的那一章。这章书还提供一个及早讨论单位系统问题的机会。）

后继几章讨论热力学，经典和统计热力学几乎同样地受到强调——这两个方面应该连在一起。由于过早地介绍统计热力学所产生的教学问题可以通过下列办法解决。首先，在以前各章对玻尔兹曼原理的反复运用为学生对于配分函数的正式推导作准备。然后，我们假定受过现代化训练的学生在上物理化学课之前已经

懂得分子是有移动、转动及振动能级的,这样我们对各种理想气体热力学性质的统计表达式的详细推导就比较容易了。我们当然要使用能级间距的波动力学公式,但是它们的推导(在以后各章进行)对于对热力学概念的理解并不是必需的。

第7至13章完成了化学平衡及相平衡、电化学等这一传统系列内容。由于在早期便引入了统计热力学,在讨论这些问题时我们可以用大量的分子观点作为对比。

第14及15章是有创造性的,在这两章中把化学动力学分为气相及液相两个方面。我认为它们的重点各有不同,现在才这样分已是为时过晚。在气相动力学中,所用的理论与碰撞的分子动力学处理有关,或者另一方面与过渡态(当作理想气体)的统计热力学有关。而溶液动力学用扩散相遇来解释会较易于理解,如果要发生化学反应,则相遇络合体需要具有活化能。在这里不能忽视溶剂的作用。当然,气相及液相的反应机理也往往要吸引不同的化学领域。

在物理化学教科书中,表面化学常常被贬为一个可有可无的章节。把表面化学适当地分载入各有关的章节中是会比较一些。根据同一理由,测定分子量的胶体化学方法则放在依数性的那一章。

从16至18章讨论波动力学及其应用。这个题目的问题,除了最简单的结果以外,都是需要广泛的数学推导,因而对它们的讲授很容易变为有关数学方法的课程。幸运的是,这些较简单的结果能够作为除了较深的化学物理问题以外的许多应用的基础。例如,对氢原子的解可以给出化学键的语言以及很多一级近似计算的基础函数。相应地我们对类氢函数也进行相当多的定量细节的讨论。此外,对化学键的处理和分子对称性密切相关,群论在这方面所起的作用使它理应成为物理化学课程的当然的题目,这也是

早应如此的。我发现如将群论与类氢波函数联合使用,比起一般常用的讲授法来能使学生对化学键有更好的理解。在处理电子及振动激发态时也需要某些正规的群论理论。最后,在某些高级课程中如果学生不是对群论的方法相当熟悉,就会浪费很多时间。由于这种种原因,我用整整一章书来讨论这个题目。

有关分子光谱及光化学那一章采用了比通常更为广阔的视野。激发态是作为与基态有不同结构及能量的物种而呈现出来的,它本身可以进行各种化学和物理过程。由于前一章已提供了群论的基础知识,因而振动光谱可以用简正振动的语言来进行讨论。

晶体结构、胶体及高分子化学、放射及核化学都放在最后。当然,对于任何讲授计划而言,这些材料都不一定要放在最后的。问题就是这三个题目都不是学习教科书中其他题目的先决条件,因而不需要有特定的先后次序。

关于整个教科书的结构要进行一些解释。与通常一样,这本书所包括的材料是一学年的物理化学课程所不能讲授完的,我感觉到有必要把材料分为基本的、重要的以及有兴趣但只是叙述性的东西。为了帮助教师及学生搞好这个区别,我把每一章分成三个部分。

每章的第一部分是该题目的基本部分,这些部分集合起来构成一个本书前后连贯的核心。每章的第二部分名为评论与注释。在这段中我们用对某些方面进行评论的手法回顾了全章,同时也可能增加一些材料,但一般不提出这些材料的详细推导。这一段是叙述性的东西,企图对学生有所帮助,而不是成为他的负担。除了少数例外,这些段落没有列出问题。

每章最后一部分称为专题。顾名思义,在这段中提出的是各种专门的题目。对它们的讨论同核心部分同样详细。我们把某些题目放在这一段里,这是因为它们虽然是标准材料,但重要性不如

核心材料,也不是核心部分的先学材料。例如,磁化学,焦耳-汤普森效应,迁移数测定中的希特多夫法,多相催化以及黑体辐射等。另外一些专题谈的是先进的材料,如果时间许可,学习它们是有好处的。例如,在处理非理想气体的林纳-琼斯位能函数,处理平衡常数的统计热力学,一级微扰理论,配位场论,尤格尔方法等等。核心材料对专题并没有很大的依附性,因此对专题的选择完全是任意的(个别专题与前一专题偶然也会有些关联)。

每章末所提出的复习题目包括习题(附答案),问题及专题问题,其中有些与我所写的学习辅助书“学习物理化学”(Benjamin 出版 1969)的风格相似;其他的是较长的计算型的习题。特别长的则注明需用电子计算器或台式电子计算机。我感觉到除非对有关的问题认真地进行详细的计算,不然对物理化学的许多方面要有正确的领会是不可能的。

现在是说一些感谢话的时候了。这本书的大部分是当我在西澳洲大学当客座教授时所写的。我对系主任 Bayliss 及系中其他人员对我的照顾是很感谢的。我对 D. W. Watts 对这本书的友好的批评及多方面的帮助非常感谢。我真诚地欣赏 E. Leffler 的校对工作,及对每一习题的计算复核。南加州大学及其他地方的同事们帮助对每一章进行复核,这种帮忙是很大的,在他们当中特别要提到 J. Aklonis, R. Bau, T. Dunn 和 G. Segal 等人。1970~1971 届的物化班同学,作为我的研究生,对找寻本书中的错误是不遗余力的,他们对此作出了很大的贡献。我的女儿用了在澳洲的一个夏天代我把大部分原稿打印出来。秘书 M. Boverly 及 S. Cutri 以及已去世的女绘图员 M. Reineke 的工作是不可缺少的。C. Bruce 及 Vida. Slawson 为全本书校对,我对他们所作的贡献是深为欣赏的。我的妻子花了很多时间读大样及编目,可以说这本书的一部分(除了内容)是她的。最后,我对那位愿意把这

书出版的出版商以及它的编辑部人员的工作能力及效率表示谢意。

虽然已经尽了很大的努力,但从过去的经验知道,书内存在错误及不恰当的东西是不可避免的,我真诚地希望读者们向我指出。

读者注意

书中有好些题目是够复杂的,因而我采用螺旋式的叙述方法。所谓螺旋式是说开始时是用最直接的方法来叙述,而把其间接的或较精彩的说明放在该章的末尾。我建议读者首先将每章的核心部分全部先阅读一遍,然后才进行详细的钻研。

目 录

序言

第一章 理想和非理想气体	1
1-1 引言	1
1-2 状态方程式	2
1-3 理想气体概念的建立 绝对温标	4
1-4 理想气体定律及有关方程式	7
1-5 理想气体混合物 分压	8
1-6 分体积 阿马格定律	11
1-7 气压方程式	12
1-8 对理想性的偏差——临界行为	15
1-9 半经验的状态方程式 范德华方程式	23
1-10 范德华方程式 临界现象以及对应态原理	29
评论和注释	32
专题	35
一般参考资料	40
引证参考资料	40
习题与问题	41
习题	41
问题	42
专题问题	45
第二章 气体分子运动论	46
2-1 引言	46
2-2 玻尔兹曼分布定律	48
2-3 分子速度的分布	51
2-4 从速度分布定律得到的几个平均量	56
2-5 简单分子运动论的若干应用	
平面表面上的碰撞频率与格拉汉姆定律	59

2-6 双分子碰撞频率和平均自由程	62
2-7 传递现象 粘滞性 扩散及热传导	67
2-8 分子运动论各物理量的概括	74
评论和注释	76
2-CN-1 对各种分布定律的进一步评述	76
2-CN-2 分布定律的验证	78
2-CN-3 分子直径 阿佛加德罗常数	79
2-CN-4 传递现象 唯象学方程式	80
2-CN-5 分子运动论的验证	81
专题	83
2-ST-1 林纳-琼斯势函数的应用	83
一般参考资料	86
引证参考资料	86
习题	86
问题	88
专题问题	90

第三章 物质的某些有加和性的物理性质

3-1 引言	91
3-2 光的吸收	92
3-3 摩尔折射度	95
3-4 摩尔极化度 偶极矩	98
3-5 偶极矩与分子的性质	104

评论和注释

3-CN-1 加和性质	107
3-CN-2 单位制	108

专题

3-ST-1 分子的电荷分布	112
3-ST-2 物质的磁学性质	115
一般参考资料	118
引证参考资料	118

习题	119
问题	120
专题问题	122
第四章 化学热力学 热力学第一定律	124
4-1 引言	124
4-2 能量和热力学第一定律	126
4-3 状态函数的数学特性	
全微分和与途径有关的微分	129
4-4 各种过程的热和功	135
4-5 焓, 第一定律的另一形式	138
4-6 第一定律对理想气体的应用	139
4-7 热容的分子基础 均分原理	148
4-8 第一定律的各种量的统计力学处理	151
4-9 理想气体的平动配分函数	154
4-10 转动配分函数	156
4-11 振动配分函数	158
评论和注释	161
4-CN-1 内压	161
4-CN-2 统计力学处理的其他问题	162
专题	165
4-ST-1 焦耳-汤普森效应	165
4-ST-2 固体的热容	167
一般参考资料	170
习题	170
问题	172
专题问题	174
第五章 热化学	176
5-1 引言	176
5-2 反应热的测量 ΔE 和 ΔH 的关系	178
5-3 燃烧、氢化、溶解的焓	181
5-4 ΔH 或 ΔE 的组合	183

5-5 生成焓	186
5-6 ΔH 和 ΔE 与温度的关系	191
评论和注释	195
5-CN-1 爆炸、火焰、火箭	195
专题	198
5-ST-1 化学键强度	198
5-ST-2 内能和焓函数	201
一般参考资料	205
引证参考资料	205
习题	206
问题	207
专题问题	209
第六章 热力学第二定律和第三定律	210
6-1 引言	210
6-2 卡诺循环——热机	215
6-3 卡诺循环的普遍化——熵函数	220
6-4 各种可逆过程 ΔS 的计算	223
6-5 各种不可逆过程 ΔS 的计算	226
6-6 自由能 平衡的判据	230
6-7 第二定律的关系式	235
6-8 热力学第三定律	237
6-9 第二定律量的统计力学处理	241
评论和注释	250
6-CN-1 热力学定律的概括	250
6-CN-2 统计热力学——系综——和 J.W. 吉布斯	251
6-CN-3 对热力学第三定律和达到 0K 的附加评论	254
专题	258
6-ST-1 热力学关系	258
6-ST-2 非理想气体热力学处理——逸度	261
6-ST-3 自由焓函数	262
一般参考资料	266

引证参考资料	266
习题	267
问题	269
专题问题	272
第七章 化学平衡	274
7-1 引言	274
7-2 热力学平衡常数	276
7-3 平衡常数的实验测定	279
7-4 平衡常数与温度的关系	284
7-5 气-固平衡	287
7-6 勒·夏特列原理	290
7-7 生成自由焓与生成焓	291
7-8 统计热力学在化学平衡的应用	293
评论和注释	295
7-CN-1 化学平衡与热力学第二定律	295
7-CN-2 一些重要的气体平衡	297
专题	298
7-ST-1 压力对气体化学平衡的影响	298
一般参考资料	301
引证参考资料	301
习题	301
问题	303
专题问题	307
第八章 液体及其简单相平衡	308
8-1 引言	308
8-2 液体(和固体)的蒸气压	310
8-3 蒸发焓与蒸发熵 特鲁顿规则	316
8-4 液体-固体与固体-固体的平衡相图	323
8-5 液体及其蒸气的自由焓	328
8-6 液体的表面张力,作为热力学量的表面张力	330
8-7 表面张力的测定	334

8-8 表面张力测定的结果	339
8-9 开尔文方程式 核晶过程	341
8-10 液体的粘度	343
评论和注释	345
8-CN-1 液体另外的一些热力学性质	345
8-CN-2 水的结构	347
专题	349
8-ST-1 分子间力	349
8-ST-2 液体的粘度	353
一般参考资料	358
引证参考资料	358
习题	359
问题	360
专题问题	365
第九章 非电解质溶液	367
9-1 引言	367
9-2 溶液的蒸气压,拉乌尔定律和亨利定律	369
9-3 多组分体系热力学	381
9-4 理想气体混合物	386
9-5 理想溶液与非理想溶液的活度和活度系数	387
9-6 蒸气压的温度关系	393
9-7 沸点图	395
9-8 部分互溶性	401
评论和注释	404
9-CN-1 溶液的其他性质	404
9-CN-2 理想、正规和无热溶液	407
9-CN-3 溶液的统计热力学	408
专题	410
9-ST-1 偏微摩尔量	410
9-ST-2 溶液的表面张力 吉布斯方程式	416

一般参考资料	420
引证参考资料	420
习题	420
问题	423
专题问题	426
第十章 非电解质的稀溶液, 依数性质	427
10-1 蒸气压下降	428
10-2 沸点升高	428
10-3 凝固点降低	430
10-4 前述三个依数性的小结	431
10-5 渗透平衡	434
10-6 稀溶液的活度和活度系数	437
10-7 分子量测定的其他方法	439
评论和注释	449
10-CN-1 依数性与理想性的偏差	449
10-CN-2 凝固点降低和溶解度间的关系	452
10-CN-3 水的脱盐	453
10-CN-4 分子量的测定	455
专题	456
10-ST-1 对稀溶液的活度和活度系数的规定	456
10-ST-2 扩散的理论处理	463
一般参考资料	464
引证参考资料	465
习题	465
问题	466
专题问题	469
第十一章 多相平衡	470
11-1 吉布斯相律	470
11-2 单组分体系	474
11-3 双组分体系	475
11-4 硫酸钠-水以及其他体系	485

11-5 三组分体系	489
11-6 三组分溶度图	494
评论和注释	498
11-CN-1 组分和相名词定义	498
专题	500
11-ST-1 双组分凝固点图 部分互溶	500
11-ST-2 三元体系中的部分互溶	505
一般参考资料	509
引证参考资料	510
习题	510
问题	511
专题问题	517