

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。全书由华南工学院誉文德教授审校。

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
誉文德 审校

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

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

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		91
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		107
3-CN-1	加和性质	107
3-CN-2	单位制	108
专题		112
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	337
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

第一章 理想和非理想气体

1-1 引 言

物理化学可以定义为对不同化合状态元素的性质进行定量和理论研究的学科。这个定义是概括的——它包括单个分子的行为和结构，也包括了各种不同类型的分子间的相互作用。曾经有一个时期，大家认为物理化学是物理学的一部分，而更早一些时候，物理学是包括在自然哲学的正规训练中的。科学的最高学位的名称是“哲学博士”，就是这个历史关系的反映。但是，不应当认为这纯粹是古典的名称，化学家或其他科学家在探索自然行为的基本原理方面确实都是哲学家。

科学，或有时称为第二哲学，确实已经进展很快，而且没有显示放慢的迹象。例如，在时间上无需追溯很远，比方说三十年，就可以看出本书中的许多课题在当时或者是不知道，或者处于研究的开始阶段。在这三十年的时期里，物理化学家已经把一涌而至的事实简括为标准数据表和应用广泛的经验关系式，并且已经使物理学和化学的许多重大理论变得更加精确，更适合于处理复杂问题。人们发现了新现象——自然界仍然充满着意想不到的事，测量了它们，并把它们纳入理论体系之内。到今天，相同的过程还在进行——三十年后的学生无疑会面临许多在本书中尚找不到的题材。

物理化学教科书从来是不容易编写的——所涉及的内容那么广，要强调的重要事物是那么多。主要的经验规律是要讲的，而分子运动论、统计热力学和波动力学的重要理论必须论述得足够详尽，

使学生真正理解,并为更深入的学习打好基础。此外,全书的基调应该是定量的,而不是描述性的;学生应当受到科学方法的训练。

按作者所知用平易而又直截了当的方法编写了下面的内容。作者把许多精力放在内容的组织上。学生应该仔细地阅读序言,它阐明了本书的哲学观、结构及其应用的各种实际情况。这里应当说明一点,我们假定学生已经学过大学基础化学的现代课程,并相当熟悉气体定律,简单的热力学和化学平衡概念及化学动力学的基础知识。这些基础材料在每章的开头一般予以简要复习。虽然对于波动力学和化学键方面的内容不需要很多的基础,但也假定学生是熟悉其定性叙述的。

现在我们开始讲本章的课题。按上述假定,我们对理想气体定律或它的简单应用不作过多的说明。在1-3节中,我们要说明这个定律是如何得到的。但是其目的是要论证如何应用此定律来定义温标,这个步骤是一个很妙的科学方法的例证。象温度这样一个量,其根本意义是很难捉摸的,然而我们能够严格而明确地定义它。

在本章中,气压方程式受到极大的重视。这一方面是因为方程式本身是有用的,另一方面也由于可以用这个方程式引进一个极为重要的原理——玻尔兹曼(Boltzmann)原理。本章的其余部分要讲非理想气体的行为和临界现象,关于这个课题,假定学生以前已有某些经验,所以内容写得相当简要。主要的重点要放在范德华(Van der Waals)方程式上,因为这个方程式在实际气体的定性处理中应用非常广泛。在专题部分,对更严格的现代的知识作了简介。

1-2 状态方程式

平衡体系可以通过体积 v 、压力 P 和温度 t (目前温度是用某个任意选择的温度计来确定的,并且无需乎指明是否存在有电场,

磁场或重力场)这些宏观性质来描述。那就是,若这些变量被指定,则体系的所有其他性质也被确定。体系的状态方程式就是以下的函数关系:

$$v = mf(P, t) \quad (1-1)$$

式中, m 是体系的质量, 而 $f(P, t)$ 是压力和温度的某函数。假定以 V 表示摩尔体积, 则式(1-1)的另一种形式是:

$$V = f(P, t) \quad (1-2)$$

为了方便起见, 写出的状态方程式通常是对一种纯化学物质的体系而言的, 如果是混合物, 应增加组成作为变量。

注意: P 、 t 、 V 和密度 $\rho = \frac{m}{v}$ 是强度量, 其值与所含物质的数量无关。总体积 v 和质量 m 都是广度量, 质量 m 表示系统的量, 而体积 v 与 m 成正比, 如式(1-1)所示。习惯上假定状态方程式总是能写成只包含强度量的形式, 如式(1-2)。这一假定与其说是自然的基本要求, 还不如说是经验的结果。例如, 我们知道, 若取足够小量的物质, 那么它的强度性质便与质量有关。实际上, 增加一项体系的表面能, 就是考虑了此情况的一种方法。通常, 此项可忽略, 我们要到第八章才专门加以考虑。

让我们回到原来讨论的问题上来。状态方程式是描述在某个范围的平衡条件, 也就是要求在相当大的范围里, 变量间的关系都遵守式(1-2), 而与体系经历无关。例如, 假定某一组分初始值 (P, t) 确定了摩尔体积 V_1 , 然后任意地改变 P 和 t 。若 P, t 回到初始值, 则 V 就应当回到 V_1 。

象式(1-2)是一个现象学的方程式, 它总结了经验观察, 并只包含实验所确定的变量。这类关系常常称为定律或规律。反之, 理论或假说却出自某个假想模型或一组假设, 因而它可能, 事实上也往往不是完全正确的。然而, 现象学的关系仅仅反映自然行为的某

个方面,因而在这方面必然是正确的(在实验测量误差的范围内)。

1-3 理想气体概念的建立 绝对温标

波义耳(Robert Boyle)(1662)第一个合理地报导了气体行为的定量资料,他的《空气的弹性》一书中的一些结果列于表 1-1 中。结果表明:对于给定的温度, PV 乘积基本上是常数。很久以后,到 1787 年,查理(Charle)进一步观察,提出这个常数是温度的函数。照此,所有气体的状态方程式可写为:

$$PV = f(t) \quad (1-3)$$

现代很精密的测量增添了一些重要的改进,我们选择其中一些结果列于表 1-2 中。现在,可以看到:在恒温下, PV 乘积不仅与压力有关,而且对于不同的气体, PV 与压力的关系不同,其数据符合下列方程式

$$PV = A + BP + CP^2 + \dots \quad (1-4)$$

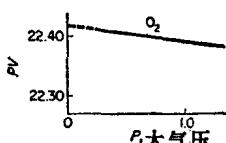
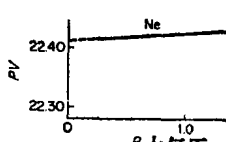
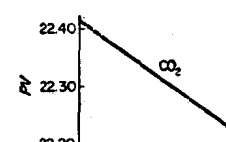
表 1-1 空气的弹性(波义耳 1662)

v	P (英寸汞柱)	Pv
48	$29\frac{2}{16}$	1400
44	$31\frac{5}{16}$	1405
40	$35\frac{5}{16}$	1412
28	$50\frac{5}{16}$	1409
16	$87\frac{14}{16}$	1406
12	$117\frac{9}{16}$	1411

重要的观察结果是:虽然 B, C 等还与气体的本性有关,但常数 A 却不如此。当 $P \rightarrow 0$, 式(1-4)成为:

$$PV = A(t) \quad (1-5)$$

表 1-2 在 0°C 时,不同气体的等温 P-V 数据

V (升·摩 ⁻¹)	P (大气压)	PV (升·大气压·摩 ⁻¹)	
O ₂			
22.3939	1.00000	22.3939	
29.8649	0.75000	22.3987	
44.8090	0.50000	22.4045	
89.6384	0.25000	22.4096	
Ne			
22.4280	1.00000	22.4280	
33.6360	0.66667	22.4241	
67.6567	0.33333	22.4189	
CO ₂			
22.2643	1.00000	22.2642	
33.4722	0.66667	22.3148	
44.6794	0.50000	22.3397	
67.0962	0.33333	22.3654	
89.5100	0.25000	22.3897	

式中若 V 以升·摩⁻¹表示, P 以大气压表示, 则 0°C 时, $A(t) = 22.4140$ 。注意式(1-5)是一个极限定律, 它表示在压力为零的极限情况下实际气体的行为。

现在若考虑 $A(t)$ 值为温度的函数, 则发现其近似关系如同盖·吕萨克(Gay-Lussac)在 1805 年所发现的那样:

$$A = j + kt \quad (1-6)$$

j 和 k 的值取决于所用的温度计, 而且 A 值与温度的关系并非严格线性的。尤其应用水银温度计与酒精温度计所得到的结果是不完全相同的。把温标与某个特定的测温物质如水银或酒精随温度的膨胀联系起来, 这既是任意的, 又是不方便的。然而常数 A 却是通用常数, 对所有气体都适用。因此, 我们把式(1-6)作为温度

的定义方程式。

限制在气体定律范围内的温度计，或通常称为理想气体温度计，一般是以百分度温标为基础的，其定义为：

(1) 冰的熔点 $t=0$ ，在此温度下 $A=22.4140$ ；

(2) 水的正常沸点(1 大气压) $t=100$ ，在此温度下 $A=30.6194$ ；

(3) 0 与 100 之间的 t 值由 $A=j+kt$ 确定。

结合这些条件，我们得到(用升·摩⁻¹和大气压单位)：

$$j=22.4140, k=0.082057$$

于是式(1-6)成为

$$A=22.4140+0.082057t=0.082057(273.16+t) \quad (1-7)$$

现在，式中的 t 就是大家熟悉的百分度温度(或摄氏温度)。

下一步骤是明显的。若采用新的温标，如 $T=273.16+t^{\circ}\text{C}$ ，显然，式(1-7)可以取更简单和更合理的形式。此时，我们有

$$A=0.082057T \quad (1-8)$$

或把 A 的定义代入式(1-5)，我们得到

$$\lim_{P \rightarrow 0} PV = RT \quad (1-9)$$

T 称为绝对温度， R 为气体常数，其数值取决于单位的选择，某些常用的单位和相应的 R 值列于表1-3。

我们比较详细地叙述了得到式(1-9)的步骤，这不仅是由于此

表 1-3

单位	R
升·大气压·摩 ⁻¹ ·开 ⁻¹	0.082057
立方厘米·大气压·摩 ⁻¹ ·开 ⁻¹	82.057
焦·摩 ⁻¹ ·开 ⁻¹	8.3143
尔格·摩 ⁻¹ ·开 ⁻¹	8.3143×10^7
卡·摩 ⁻¹ ·开 ⁻¹	1.987

方程式的重要性，而且也由于推导步骤本身就是一个科学方法的好例证。我们采用了式(1-5)的现象学的观点，并注意到式(1-6)是近于正确的，然后定义我们的温标，并得到确切的式(1-9)。实际上，这个步骤提供了一个可运算的，也就是有确切实验含义的温度定义，并且决不需要去了解 and 说明气体为什么表现这种行为，或者温度的基本意义是什么。

总起来讲，式(1-9)是压力为零的极限下我们假定所有气体都遵守的方程式。按波义耳和查理的观点，此方程式也是许多气体在相当大的压力、温度范围内近似遵守的状态方程式。

此时，可假想一种气体，这种气体在所有条件下都遵守下列方程式：

$$PV = RT \quad (1-10)$$

这样的气体称为理想气体。作为所有气体的严格极限定律的式(1-9)与理想气体方程式或一般气体近似方程式(1-10)之间是有差别的，记着这种差别很重要。在物理化学中这种类型的差别是很常见的，如处理溶液时候也有类似的差别。

1-4 理想气体定律及有关方程式

式(1-10)能写成各种不同的形式，如：

$$Pv = nRT \quad (n = \text{摩尔数}) \quad (1-11)$$

$$Pv = \frac{m}{M}RT \quad (M = \text{分子量}) \quad (1-12)$$

$$PM = \rho RT \quad (\rho = \text{密度}) \quad (1-13)$$

式(1-13)告诉我们，若已知一定温度下的压力和密度，就能够近似地获得任何气体的分子量。而且，由于理想气体定律是一个极限定律，当压力趋于零时，从极限值 P/ρ 必定得出精确的气体分子量。实际上，按式(1-4)的形式写为：

$$\frac{Pv}{m} = \frac{RT}{M} + \frac{BP}{M} + \frac{CP^2}{M} + \dots \quad (1-14)$$

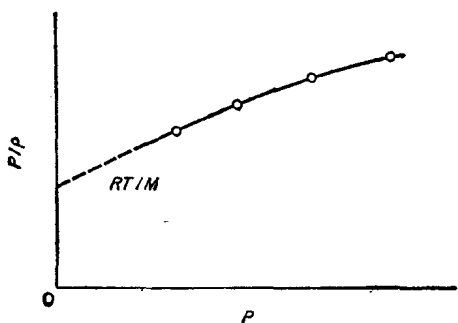


图 1-1 假想的非理想气体 P/v 随 P 的变化图

就可以看到任何气体 $Pv/m(P/\rho)$ 对 P 作图的截距必定为 RT/M ，图 1-1 示意地说明了这种作图法。

有必要对物质取一个公认而标准的状态条件，我们常常取 25°C 和 1 大气压为标准状态条件。

此外，对于气体还有一个经常使用的条件，这就是 0°C 和 1 大气压，这个标准称为 *STP* 状态（标准温度和压力）。

1-5 理想气体混合物 分压

有关气体的讨论如果只涉及到一种单一化学物质的体系，那么无论是取每摩尔还是取每单位质量来考虑体积是无关重要的。以两法中的任何一种来考虑，在恒温 and 恒压下，如果气体的量增加一倍，则体积也一定增加一倍。假设容器装有 1 克 *STP* 的氢气，再加入 1 克氧气，其混合物的 *STP* 体积并不是增加一倍。但是，若加入 16 克氧气，混合物的 *STP* 体积就会增加一倍（最后的这个说法只有在零压力而不是在 1 大气压的极限条件下，才严格正确）。

我们在这一点上涉及到另外一种观点，即大家知道的阿佛加德罗 (Avogadro) 假说。此假说认为，在相同的压力和温度下，同体积的气体具有相同的摩尔数。事实上，这是极限定律的又一种说法，它只有在压力极限为零时，才严格正确，但对于实际气体是