

物 理 化 学 精 析

胡玉才	主 审
郭清松 黄维	编 译
胡瑞生	

内蒙古人民出版社

物理化学精析

胡玉才校审

郭清松等译

内蒙古人民出版社出版

(呼和浩特市新城西街82号)

内蒙古新华书店发行 凉城县印刷厂印刷

开本: $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张: 17.125 字数: 350千

1987年 10月第一版 1987年 11月第一次印刷

印数: 1—4060 册

统一书号: 7089·463 每册: 2.95元

写在本书前面的话

A. W. Adamson教授是国际上知名的物理化学家，著述颇丰。《物理化学精析》(Understanding Physical Chemistry)体现了以他为代表的一派物理化学家的教学特点，很有特色。

书中所选习题主要强调理论的应用和数值的计算。每题均列有规定完成的时间。因此，既可作为考试的参考，也可作为学生判断自己解题能力的一个对照。另外，本书既可以单独使用，也可以和其他的教科书配合使用。

自本书五十年代问世以来，受到了国际化学界的重视，得到普遍采用，并已被译成多种文字出版。北京大学化学系也一直以本书为教学参考资料，师生们反映此书对物理化学的教学和自学均大有裨益。

欣闻从事物理化学教学的几位同志将本书八十年代新版本译成中文，并经具有丰富经验的胡玉才教授校订。我相信此书中文译本的出版，将会对我国物理化学教学有很大作用。

北京大学化学系教授、中国化学会
物理化学委员会主任委员

韩德刚

1986年6月8日

译者的话

著名物理化学家、美国南加州大学教授 A. W. Adamson 所著《物理化学精析》(Understanding Physical Chemistry) 最早问世于五十年代初期, 并于1980年出了第三版。

全书共分二十一章, 每章均由说明、方程与概念、单位、习题和详尽解答五部分组成, 内容涉及化学热力学、化学动力学、电化学、表面及胶体化学、结构化学等部分。书中习题多取自南加州大学化学系各类试题。该书理论要点突出, 内容丰富, 取材新颖、富有启发性, 反映了国外物理化学教学的新趋势, 因此该书深受各国读者好评, 并已有多种文字的译本。

鉴于目前国内尚无美国同类参考书译本, 并且在译者所见同类书籍中, 此书堪称佳著, 故将此书译出, 以供国内广大读者参考借鉴。本书是高等院校有关专业学生学习物理化学和结构化学的一部较好的参考书, 对于从事物理化学和结构化学教学的教师也是一本有益的参考书, 对于中学化学教师的自学提高也是大有帮助的。

本书第一、五、九、十一、十二、十三、十五、十六、二十、二十一章和序言由黄维翻译, 第二、三、七、八、十、十四、十七、十八、十九章由郭清松翻译, 第四、六章由胡瑞生翻译。全书由胡玉才教授总校。在本书付梓之际, 承蒙北京大学化学系教授韩德刚先生作序, 特在此表示衷心感谢。

最后, 由于译者水平有限, 错误和不妥之处在所难免, 恳望读者批评指正。

译者

一九八四年十月

序 言

概述

我希望这本精析，对于物理化学入门课程的学习能比一般的学习指南或补充习题更有帮助，并且有所不同。遵循推荐步骤进行学习的学生会发现，本书能起到某种类似“教学机”的作用，它将引导他们以正确的方法更好地理解物理化学，更实际地说，它将有助于提高学生的考试能力。

《物理化学精析》可以和任何标准的物理化学教材配套使用。序言后的附表中列出了本书的章节与几本标准教科书的章节的对应关系*，这样，甚至无需特别指点，学生们也可很容易地把本书作为学习指南。此外，由于它既是一本极其简明的教科书，又是一本习题集，故可供学生复习之用。《物理化学精析》中各章均以简单讨论有关概念开始，并描述所需的方程，同时对方程用法进行非正规的说明。各章还包括对c、g、s制和SI(Système International d'unités)制的讨论。

在此第三版中，近百分之四十的习题是新加的或经修改的，单位对结果有影响的习题中有百分之二十采用了SI制。为了更好地作为学习的指南，对各章中的习题进行了重新归类；某些章则作了重新编排，同时增加了介绍部分，以提高其使用价值和清晰程度。

为了说明本书的基本观点，我愿意简要谈一下在物理化学教学中习题与解答习题的作用。检验一个人对某个科学概念的理解的最好方法是看其运用此概念的能力，这是美国的传统观念，我认为它基本上是正确的。而且，在美国的物理化学考试中，一般

倾向于强调数学计算题而不是更具理论性的问答题。

采用数字计算题还有另外一个重要原因。与问答题一样，这样的习题可能容易也可能较难；有些一目了然，有些要动些脑筋。因此，解答数字计算题与问答题相比，所需的理解水平没有任何本质上的差别。其价值就是，作为数字它是很具体的，因此，要求学生有敏锐的思维能力，从而准确地理解题意，并能准确地判定如何解答习题。于是，做数字计算题是教师保证清晰明确和暴露学生毫无条理的思想手段。

要达到这个目的，就需要稍微特殊的习题类型，不能只涉及代公式，或无需作多少论证。由于时间的关系，也不能包含太繁复的计算。南加州大学已经修订形成一种物理化学课程的习题类型，这些习题，只需运用那些重要的定义、证明和公式，因而若同学们完全学完之后，就可合理地要求他们加以掌握。然而，在考试中，有时要求对一些方程或定义的描述有所变化或修改。这种变化虽然简单而又直接，但仍然必须通过学生们对习题的分析方可理解。

考虑理想气体定律，比这更简单的方程是难以想象的。然而，如果研究生们不重理思路，在规定的时间内解完第一章习题甚至也会遇到困难（是否可以说某些教授也是如此？）。这并不是习题本身很难。你看过解答后，它们看起来简单得可笑，很多只需按几下袖珍计算器即可。这只不过是必须仔细思考理想气体定律究竟应进行怎样的变化以适合各种具体的情况。

这些习题并不是什么技巧题。每道题都试图测验学生是否对某个原理的特定方面已经掌握得很好，从而能够很快地意识到习题中存在的内涵。例如，在要求同学们把理想气体定律运用于涉及相连的两个温度不同的烧瓶间气体的分配情况之前，理想气体定律看起来似乎很简单。又如，根据凝固点降低效应，溶剂A中溶解了溶质B而降低凝固点，这是由一个足够平常且易于使用的公式给出的。但是，要认识到用同一个公式处理固体A在溶剂B

中的溶解度则是另一回事，也就是说，要知道这只不过是凝固点降低从不同的观点的重新表述，同时，互换了“溶剂”和“溶质”的称呼。

此外，各章中都用多种多样类型的习题介绍一组最重要的方程与概念。习题予以详细地解答，所以题解正如习题本身一样可以作为本学习指南的一个组成部分。通过演算习题并研究题解，学生们对物理化学应有更好的认识和理解。

致学生：推荐步骤

顺序列出有关材料的一些观点。习题来源于平时测验或期末考试，真正学过物理化学的学生对其中的每一道习题是已经下过功夫的！另外，所规定的解题时间是经过切实斟酌的。你们不妨从某章中选出二、三道题来一次象征性测验，时间为三十分钟。

从第四章开始，习题需要用偏微分或偏微分关系式求解。如果你们对偏微分不很熟悉，研读附录一将很有帮助，其中，给出了主要关系式的简短概述，以及一组对你们会有帮助的特选的习题。

附录二中收集了一些单位和换算因子，叙述SI单位及c、g、s与SI制之间的相互换算的图表可能特别有用。另外，各章均有一节论述单位（就在习题之前），其中，第一、二、三、八、十三、十七和二十章中关于单位的论述特别重要。

涉及的概念和所需的方程与关于它们的用法的一些非正规说明一起安排在各章的开头。在开始动手做习题之前，请仔细阅读这些导言部分。习题既可以开卷做，也可以闭卷做，在多数情况下，这实际上是无所谓的。事实上，开卷做通常更麻烦些，因为那样你们就会化费许多时间查找无论如何应该记住的方程。当你们开始做某章的习题时，可能要翻阅一下方程表，但老实说，如果你们需要这样，那么在规定的时间内要做完习题是不可能的。

所给定的时间大部分要思考，实际运算所需的时间通常相当短。应锻炼自己在不知道怎样做之前不要急于进行计算。在给这些测验记分时，我们规定给正确的解答方法占百分之八十，而给正确的计算占百分之二十，这是后者省去计算工作的另一个原因。

在试图解答这些习题时，如果一开始就遇到困难，那么最好先花上三倍于指定时间做这些题，然后仔细阅读解答，尽量设法找出自己在分析中漏掉了什么或在什么地方走了弯路，试着从中得出结论，这样，在继续做下一道题时头脑中就会有印象。你们的目标是要在规定的时间内尽可能正确地完成习题。请注意，一定类型的习题已收集在一起。

做完一章的习题后，请复习所有的习题，列出处理主题的各种方法的提要。这是为了使每一关系式或原理与可预应用的方法之间的紧密联系在你们头脑中得到进一步加强。如果你们丧失信心，可请研究生在指定的时间内解答一道习题，这也许会使你增加信心。

祝前途无量，一帆风顺！

致导师：一些进一步的说明

尽管此书主要是作为一种有特色的学习指南提供给学生的，但我相信它同样也是一本很好的习题资料。几乎所有的题都是原始的。这本习题集题量足够大（700道习题），使得有本书的学生没有过多的偶然性记住某个具体解答。如果你想在数据上作些小变动，谨慎的作法是检查一下答案，因为在有些情况下，为了便于计算，所用的特定数值是经过仔细选择的。

章节题目顺序基本上是按照南加州大学讲课的顺序，而且在某种程度上可以说，如果做完全部习题就会发现，习题的选择是很合适的。如果你正在用表中所列的教材之一，那么下面所列的

对照表可能是有用的。*

稍有点儿不谦虚也许是可以原谅的。《物理化学精析》是很有特色的，看来业已获得其应有的地位。它具有某种国际价值，已有法文、西班牙文和波兰文译本，我还听说有台湾译本。由于有些怀旧，我们不时收到过去毕业班同学的来信，本书第一版就是奉献给他们的。

Arthur . W . Adamson

一九七九年十二月于（美国）

洛杉矶

• 译注：由于所列教材现多没有中文译本，故此表我们未予列出。

目 录

序言	(1)
第一章 理想气体和非理想气体: 凝聚作用	(1)
第二章 气体分子运动论	(26)
第三章 分子的一些物理性质	(46)
第四章 热力学第一定律	(66)
第五章 气体的热容 统计热力学 (I)	(87)
第六章 热化学	(100)
第七章 热力学第二定律 统计热力学 (II)	(118)
第八章 液体及简单的相平衡	(146)
第九章 溶液	(167)
第十章 依数性	(189)
第十一章 多相和均相气体平衡	(209)
第十二章 多相平衡: 相图	(228)
第十三章 电化学: 电导和电迁移	(259)
第十四章 电离平衡	(278)
第十五章 电化学电池	(303)
第十六章 化学动力学	(339)
第十七章 波动力学与光谱学	(375)
第十八章 群论基础和化学键	(407)
第十九章 晶体结构	(450)
第二十章 胶体和表面化学	(472)
第二十一章 核化学	(482)
附录一 偏微分	(501)
附录二 基本物理量 单位与换算因子 因子量	(511)

第一章 理想气体和非理想气体：凝聚作用

说 明

理想气体定律在物理化学中起着两种不同的作用，这两种作用都很重要，但必需将它们区分开。

第一是物质假想状态的概念，即在任何条件下均服从理想气体定律的状态。下面的一些习题就是有关这第一种作用的练习。先简单地提醒一句，虽然理想气体定律本身的代数运算是简单的，但可以预料，有些习题要在指定的时间内解完并非易事。通常，给有辅助条件，或者在所描述的状态中含有辅助条件。例如在习题13中，压力和体积是由实验性质以一种特殊方式相关联的。这些习题将会帮助你深入理解理想气体在各种简单情况下的行为，和迅速地看出各变量之间的附加限制条件。

气压方程是作为重力场中高度这个附加变量的具体运用。这个方程也是玻兹曼 (Boltzmann) 原理的一种易于理解的表示形式。例如，当温度恒定，理想气体的压力，及其在重力场中的浓度正比于 $\exp(-mgh/KT)$ ，即在高度 h 处找到一个分子的几率的对数，正比于其势能被 KT 除所得商的负值。在第六章和第七章中将会看到，统计热力学的大部分内容都依赖于玻兹曼原理。

接着，我们研究一下气体的实际情况——非理想的、能够凝聚、并表现出临界现象。能够表示这种行为的方程可能是相当复杂的，它们必须以比理想气体模型更为复杂的模型为基础。然而，物理化学中的惯例是一步一步地引入复杂的变量，而且，只有当必要时才这样做。例如，在范德瓦尔 (van der Waals) 方

程中，确认了分子大小是有限的，但却不了解分子的具体形状；引入了分子作用力，但只取其最简单的形式。详细阐述这些假定并不困难——相当多的理论家喜欢这样做。然而，本章的目的是使你熟悉实际气体的一般行为，并使你理解象范德瓦耳方程那样相当简单的方程竟是何等惊人的成功。

现在，再回到本章开头的主题。理想气体定律的第二个作用是作为所有实际气体的极限定律或状态方程，也就是说，在压力为零的极限情况下，所有气体都接近理想行为。请注意，范德瓦耳方程和其它相类似的方程在这种极限情况下也还原成理想气体定律。作为一个极限定律，理想气体定律是自然界基本定律之一——或许与热力学第一定律一样重要。

单 位

请读序言！正如在序言中所讨论的，目前我们不得不论述两种单位制，即旧的cgs单位制和新的SI单位制。你们中间的大多数将在某种程度上熟悉这两种单位制，而你们全都得对这两种单位制有所了解。在本书中，我们将这样做：在各章的开始都将复习所需用的而在此之前尚未讲过的那些单位。附录2对各种单位作了总结。

CGS单位制

在cgs单位制中，cm、g和sec是基本量。牛顿（Newton）定律，即力等于质量乘以加速度，或为 $f=ma$ ，定义单位力为 1 gcmsec^{-1} 。此单位称为达因（dyn）。功或能量的单位由力乘以距离给出，这样，其单位即为 $1\text{ gcm}^2\text{sec}^{-2}$ ，并称之为尔格（erg）。讨论电化学的功时，用第二种能量即焦耳（J）是较合适的。根据其定义（参见第三章）， 1 J 恰好等于 10^7 erg 。

体积， V 。对于物理化学家来说， V 合适的单位是立方厘米（ cm^3 ）和升（l）。过去把l定义为 4°C 时 1 kg 水的体积，现在则定义为精确地等于 1000 cm^3 。

压力, P . cgs单位制中压力的单位是 $1 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。然而, 这单位太小, 在多数情况下应用不方便。例如, 气象学家习惯用巴 (bar) 作压力单位, $1 \text{ bar} = 1 \times 10^6 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ (精确地); 物理化学家喜欢用大气压 (atm) 作压力单位。大气压定义为在标准重力和 0°C 下, 76cm水银柱所产生的压力。1atm换算等于 $1.01325 \times 10^6 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$, 或1.01325bar。海平面的大气压力约为1atm, 即1bar。实验科学家发现以mmHg表示压力是有用的, $760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm}$ 。1mmHg又称为托里拆利, 即毛 (Torr)。

分子量, M . 它实际上是指分子的质量。阿伏加德罗 (Avogadro) 常数 6.02252×10^{23} , 是指12g(精确) 质量数为12的碳同位素 (即 ^{12}C) 所含的碳原子数目。通常分子量是指正好为1阿伏加德罗数的任何实体 (原子、分子、离子等) 的质量。

SI单位制

在SI单位制中, 基本物理量是m, kg和sec。因此, 力的单位是 1 kgmsec^{-2} , 并把它称为牛顿, 用N表示。功和能量的单位是 $\text{kgm}^2 \text{sec}^{-2}$, 它就是cgs单位制中旧单位焦耳, 新的法定符号为J。

体积, V . 现在法定的体积单位是立方米, m^3 。但是, 在SI单位制中仍允许用升作为其体积单位, 尽管喜欢把升写作 1 dm^3 , 而不是写作 1000 cm^3 。

压力, P . SI单位制中压力单位为每平方米1牛顿, 并称之为帕斯卡, Pa 。 $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。(精确地); $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 对于物理化学家来说, Pa 单位太小, 不适用。但我们仍选了一些涉及其应用的习题。

分子量, M . SI单位制保留了cgs单位制中的阿伏加德罗常数, 这里 ^{12}C 的分子量则为 0.012 kg (精确); O_2 的分子量为 0.032 kg 等等。因此, 所有旧的原子量和分子量在这里均缩小至千分之一。

温度， t 或 T 。cgs单位制和SI单位制使用相同的温度标度。通常使用的是百分度，现称为摄氏标度，说成 $t^{\circ}\text{C}$ 。温度的绝对标度也相同，但要用“K”代替 $^{\circ}\text{K}$ 。温度 t 和 T 之间的换算公式为： T （用K表示）= t （用 $^{\circ}\text{C}$ 表示）+273.15。

方程与概念

下面习题中所用的主要方程式和概念集中罗列在下面。在每章的开头都有这部分内容，主要是为了迅速了解内容。可以将它们当作“摘抄资料”。

理想气体定律

$$PV = nRT, \text{ 或 } PV = \frac{WRT}{M}, \text{ 或 } PM = \rho RT \quad (1-1)$$

后两种形式只是把第一个式子中的摩尔数 n 改用（重量）/（分子量）表示，和将 W/V 改用密度 ρ 表示的变换形式。

道尔顿 (Dalton) 分压定律

$$P_{\text{总}} = \sum P_i; \quad P_i = N_i P_{\text{总}} \quad (1-2)$$

式中 P_i 代表第 i 个组分的分压， N_i 为第 i 个组分所占的摩尔分数。同样，若将理想气体定律分别应用于每一个组分，则有 $P_i V = n_i RT$ 。

气体常数

你们会发现，记住气体常数 R 通常用的各种单位制的表示是很有用的，如： $R = 0.082056 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 82.056 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.3143 \times 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。 R 值的最后一种表示法中，气压用Pa表示，而体积用 m^3 表示。

标准状态

是指温度为 0°C ，即 273K ，和压力为 1atm 时的状态。

气压方程

$$\text{微分式: } d \ln P = - \frac{Mg}{RT} dh \quad (1-3)$$

$$\text{积分式: } P_2 = P_1 e^{-Mgh/RT} \quad (1-4)$$

两种形式均采用理想气体定律，在第二个方程中还假定 T 和 g 为常数。

范德瓦尔斯方程

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b)RT \quad (V = \text{摩尔体积}) \quad (1-5)$$

式中常数 a 和 b 分别表示分子间的相互吸引和分子的大小。一组典型的 $P-V$ 等温线示于图 1-9 中。低于临界温度时按计算方法得出的等温线出现一个最大值和一个最小值，其物理解释是发生凝聚作用。发生这种现象时的蒸气压可由一个实际工作原理予以确定（参见教科书）。正如图中 275°C 和 250°C 等温线所予以例证的，这个原理证明给出蒸气压的水平线应位于使该线与范德瓦耳方程曲线的虚线所围的净面积为零的位置上。

范德瓦耳等温线的最大值和最小值在临界温度，临界压力和临界体积下合并为一个拐点，由此得：

$$V_c = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (1-6)$$

最后，等温线在负压下可以出现最小值，于是可解释为给出液体的正抗张强度①。

参见 S. W. Benson 和 E. Gerjuoy, J. Chem. Phys. 17, 914 (1949)

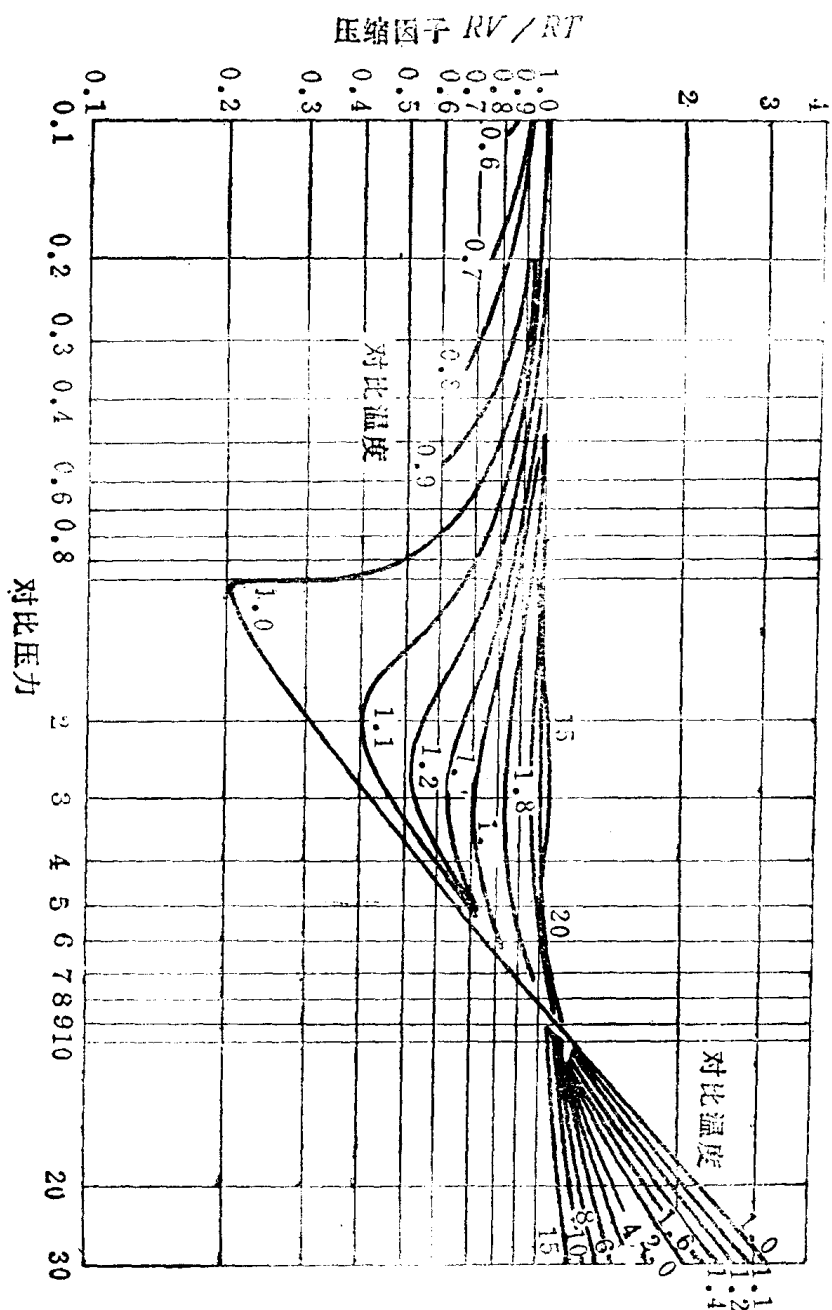


图 1-1, 霍根 (Hougen) - 瓦森 (Watson)
- 压缩因子图

维里 (Virial) 方程

$$PV/RT = 1 + B/V + C/V^2 + \dots \quad (1-7)$$

同样, V 为摩尔体积。 B 和 C 与温度有关, 但与 V 无关。

对应状态原理

对于所有实际气体, 当其 T/T_c 值相同时, 则它们的压缩因子图, 即 PV/RT 对 P/P_c 图也相同。所有实际气体的行为颇为良好地近似于据此原理得到的示意图 1-1 中的经验图形。^①

另外, 范德瓦尔方程符合对应状态原理, 因为范德瓦尔方程可以写成形如: $(\alpha + 3/\beta^2)(3\beta - 1) = 8\gamma$, 式中 α 、 β 、 γ 分别代表对比压力, 对比体积和对比温度。

其它方面

波义耳 (Boyle) 温度是当压力 P 趋于零时, 微商 $d(PV/dP)$ 等于零时的温度。液体的正常沸点通常约等于以绝对温度表示的临界温度的三分之二, 这是一个值得记住的有用的规则。

习 题

1、(8分钟) 木星人 (木星的居民) 使用一种百分度温标, 但它基于氢气熔点为 $t = 0^\circ\text{J}$ (木星度) 和氢气沸点为 $t = 100^\circ\text{J}$ 。他们熟悉理想气体行为, 并发现 PV 在 0°J 时的极限值为 28, 在 100°J 时为 40 (以它们的压力和体积单位表示)。试求出木星上绝对零度时的 $t(^\circ\text{J})$ 。

2、(15分钟) 想必记得摄氏温标是以冰的熔点等于 0°C 和水的正常沸点等于 100°C 为基准的。其各自的 A (即极限 PV) 值为 22.414 和 $30.619 \text{ atm mol}^{-1}$ 。这两个值用于建立通常的 $^\circ\text{C}$ 温度

①, 参见 O. A. Hougen, K. M. Watson, 和 R. A. Tagatz, Chemical Process Principles, Part II (J. Wiley & Sons, New York, 1959), Chap. 12.