

# 物理化学

[英] P.W.阿特金斯 著 天津大学物理化学教研室译

上册

高等教育出版社

# 物 理 化 学

上 册

[英] P·W·阿特金斯 著  
天津大学物理化学教研室 译

JY1169/11



本书系根据原著1982年第二版译出。原书内容丰富，取材新颖，反映了现代科学水平，因此该书已被译成俄、法、日、德等文本，并已为许多国家著名院校广为选用作教材。全书除导论外分为“平衡”、“结构”、“变化”三大部分。各章之前列有学习目的，各章都有紧密配合的例题和习题，书末附有习题答案，全书采用SI单位。

本书中译本分上、中、下三册出版。上册包括导论和第一部分（第1至12章）；中册为第二部分（第13至24章）；下册为第三部分（第25至30章）。

本书可供高等院校化学、化工各专业本科生、研究生、教师作为教学参考书，也可供有关科技人员参考。

P·W·ATKINS  
Physical Chemistry  
Second Edition  
Oxford University Press, 1982

## 物 理 化 学

上 册

[英] P·W·阿特金斯 著  
天津大学物理化学教研室 译

高等教育出版社出版  
新华书店北京发行所发行  
沈阳新华印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张15.25 字数380 000

1990年6月第1版 1990年7月第1次印刷

印数00 000—2 040

ISBN 7-04-000332-5/O·93 定价 3.85 元

## 译者的话

本书原著系英国牛津大学 P.W. Atkins 所写的物理化学教科书，初版于1978年问世。全书分“平衡”、“结构”、“变化”三大部分。作者根据多国著名学者对该教材使用的反映，以及科学技术迅速发展的需要，于1982年修订出了第二版。

本书原是根据原著第一版翻译的，见原书第二版后，又根据第二版进行改译。第二版与第一版比较，除增加“大分子”一章外，还对一些重要的基本概念和内容作了深入浅出的修改，并对某些实验技术和科学内容作了更新。由此也说明本书内容丰富，取材新颖，有一定的深度和广度。该书已为欧美许多著名理工学院选作教材，在国际上享有较高的声誉。

本书专辟第0章导论，概述全书共同的最基本概念和重要结果。各章之首列出学习目的和要求，书中例题、习题紧密配合教材，起到进行运算、补充和引伸的作用，书后附有习题答案。书中所采用的图形逼真，图表注明取材来源，公式和单位都采用国际单位制(SI)。

本书可供高等院校化学、化工各专业本科生、研究生、教师及科技工作者作为参考用书。

本书第一部分参加翻译的有：李宜泉（第0章），杨光中（1、9、10章），柴秉慧（2、3、4章），庄公惠（前言、5、6、11章），廖兴树（7、8章），庄公惠、廖兴树（12章）。刘云浦教授审校了这一部分整个译稿，参加校订的还有：庄公惠、李宜泉、史少华、刘子真。第一部分由史少华复校和整理。

本书第二部分参加翻译的有：李宜泉（13、15章），廖兴树（14章），程经科（17、18、19章），鲍祁（20、21章），香雅正（16、22、23章），崔志娱（24章）。刘云浦教授审校了大部分译稿，参加校订的还有李竞庆、李宜泉、刘子真、程经科、香雅正。第二部分由刘子真复校和整理。

本书第三部分参加翻译的有：崔志娱（25、26章），胡文华（27、28章），李文斌（29、30章）。参加校订的有刘子真（25、26章），李宜泉（27、28章），宋世谟（29、30章）。第三部分由刘子真复校和整理。

由于译者水平和专业知识所限，译文中会有不少不当之处，请读者批评指正。

1986年4月

---

## 第二版序言

---

在准备本书第二版编写之际，考虑了世界各地读者寄给我的建议。本书主要变动包括修订了热力学的导论，加强了量子理论和分子结构部分，全部新编了高分子这一章。我也使 X 射线衍射、磁谱振和表面化学这几部分能反映出最新成就。各处都尽可能简化一些符号和说明，特别是对电化学这部分。统计热力学这几章以简明的方式重新编写。对原版之每一部分都重新作了考虑，以便改进说明，介绍最新材料，或简化一些符号而又不失其严谨性。一些叙述作了修改并对材料的形象化介绍从几方面进行改进，包括新形式计算机图形的应用。对所有的表、习题、例题及列出的深入阅读的书刊都作了仔细考虑。整个修订旨在保留第一版的表现水平、及其风格和方法。

我要向对第一版书或第二版的草稿提出意见的所有的人们深表感谢。大部分的信件来自 W. J. Albery (London)、A. D. Buckingham (Cambridge)、A. J. B. Cruickshank (Bristol)、A. A. Denio (Wisconsin)、R. A. Dwek (Oxford)、A. H. Francis 和 T. M. Dunn (Michigan)、D. A. King (Liverpool)、G. Lowe (Oxford)、M. L. McGlashan (London)、J. Murto (Helsinki)、M. J. Pilling (Oxford)、C. K. Prout (Oxford)、H. Reiss (UCLA)、H. S. Rossotti (Oxford)、J. S. Rowlinson (Oxford)、W. A. Wakeham (London)、D. H. Whiffen (Newcastle)、J. S. Winn (Berkeley)、和 M. Wolfsberg (Irvine) 并对他们表示谢意。还有对我的第一版提出特别有益的意见，这

些意见都采纳在本书中,我要感谢下列诸君:M. D. Archer(Cambridge)、L. Brewer (Berkeley)、D. H. Everett (Bristol) . D. Hussein (Cambridge)、R. M. Lynden-Bell (Cambridge)、I. M. Mills (Reading)、和 A. D. Pethybridge (Reading),以及其他一些我私下表示过感激的人们。我与本书之译者K. P. Butin (Moscow)、G. Chambaud (Paris)、H. Chihara (Osaka)、M. Guardo (Bologna) 和 A. Hopfner (Heidelberg)保持通信,许多特别良好意见来源于此。

最后我要感谢 Judith Adam 帮助并准备此书之出版,Caron Crisp正确按时的打印, Daniel James 提供计算机图形,牛津大学出版社及 W. H. Freeman 公司的职员经常给予很大的支持和鼓励。

牛津1981

P. W. 阿特金斯

---

## 第一版序言

---

著者不应对教师指指点点。教科书应当有灵活性与适应性，还要有较强的连贯性。为了适应这些要求，我把本书分成平衡、结构和变化三部分。各部分从基本知识讲起，只稍微涉及一些其它方面。当然，由于三部分属于同一学科，正如所应当的那样，它们很快就彼此结合在一起。教师可按自己的需要，选用书中部分内容，以免学生负担过重。我希望学生能在引导下，用他自己的方法来理解相互联系的化学课题，并发现他能有条不紊地掌握这些内容。

物理化学必须有足够的数学知识作支柱，才能使有关分子和物系行为的概念得到实验的证明。为此目的，物理化学要用到与它有关的数学。那些不能被验证的概念不能认为是科学。然而，在开始介绍概念时，不应过多用数学处理。本书尽量指明如何用数学来阐述物理概念，并注意解释我所用的数学表述。在数学和化学不能彼此印证时，这就成了物理化学的一个难题，所以我要完全避免发生那种情况。

按照上述观点，我对本书作了进一步的编排。有几处，我把一个课题分成两部分来处理，即“概念”和“推理”。前者建立起概念，后者较多用数学来引伸和发展这些概念。这就是我对热力学第一、第二定律采取的编排方式，稍后对第二部分的统计力学也是如此。“概念”这些章节强调了基础物理知识，以便读者懂得这些物理概念的依据；“推论”这些章节使读者了解这些概念向各方面的发展，并告诉读者如何把它们应用于化学问题。



全书我举了许多有用的例题，它们起着两个作用。首先要说明实际问题是怎样计算的。一个具有详细计算的例题能够节省解释所需篇幅，并能使读者对所涉及的内容有一个较清晰的印象和一种真实的感觉。例题的第二个作用是指出课程深入的方向，或用来引起读者的想象力和兴趣。除了例题以外，各章末尾都有习题。我编了许多简单的习题，同时还有些题目需经努力或花较多时间才能完成，偶尔还要用一架小型计算机。许多习题是以近期的文献为基础编制的。我并不期望读者把这些习题全部做完，提供这么多习题是为了教师可以选用。本书末尾能找到大多数习题的答案，做题所需数据实际在书中附表里都已给出，书尾的表题索引能使你很快找到所需内容。全书采用 SI 单位，但也有选择地插入一些别的单位制，以便与较老的文献相衔接。书中附有一些框格。其中收集了一些讨论的结论或摘录了一些便于使用的这料。附录中包括一些详细的推导或背景材料，课文中过多叙述这些内容和方程式会影响主题的。

要是没有许多人不断的帮助，象这样一本书是不会问世的。本书从初稿起就得到 G. Allen 教授（伦敦大学）、M. H. Freeman-tal 博士（乔尔丹大学）、P. J. Gans 教授（纽约大学）、R. J. Hunter 博士（悉尼大学）、L. G. Pederson 教授（北卡罗莱纳大学）、D. W. Pratt 教授（匹兹堡大学）、D. J. Waddington 博士（约克大学）、S. M. Walker 博士（利物浦大学）和 R. W. Zuehlke 教授（桥港大学）的审阅和指正。在此基础上我写了第二稿，这又得对其他人士致以深切的谢意。旧金山的 W. H. Freeman 公司在本书广泛的复审，并使适合北美课程的需要方面发挥了关键的作用。他们从 H. C. Anderson 教授（斯坦福大学）、J. Simson 教授（犹太大学）和 R. C. Stern 教授（洛伦斯—列佛摩尔实验室）处得到了评论和意见。我特别要感谢 Stern 教授，他提出了详尽而透彻的意见；同样要感谢 A. J. MacDermott 小姐（牛津大学），她审

阅了全书并提出了尖锐的批评；还要感谢 S.P.Keating先生(牛津大学)，他辛勤而又周密地编了许多习题。本书在如此广泛的帮助下脱稿，除了对遗留的错误由著者表示歉意之外，写出著者的名字就显得无足轻重了。

我也要感谢牛津大学出版社的有关人士，他们受到著者的苛求而没有公开抱怨。我们之间持续的良好关系使整个出版工作非常圆满。我特别要感谢 M.G.Rodgers 博士，他那热情而有时又很严厉的宝贵意见，对本书的最后问世起了不小的作用。

当一些著者埋头于创作，希望写出某些有价值的作品时，常常对旁人漠不关心。所以我最后要感谢我的夫人和女儿，因为他们在受到我的冷遇时毫无怨言。

牛津 1977

P.W. 阿特金斯

---

## 单位及符号

---

全书均用SI 单位制，但保留了大气压(atm)作为一个很方便的压力单位。采用 SI 制仅在两种情况下出现不熟悉的单位。其一是用 pm (picometer,  $10^{-12}$ m或0.01 angstrom) 作为分子长度的单位。选择此单位时分子的尺寸和键长具有 100pm 的数量级，这就便于去掉小数点。其二是除  $\text{cm}^3$ 或  $\text{m}^3$ 更为合适之外，体积单位用  $\text{dm}^3$ ( $1000\text{cm}^3$ , 1L)。用  $\text{dm}^3$  代替 L也许要稍加习惯一下才行，但可简化方程式的数字工作。简单地记住  $1\text{dm}^3$  正好相当于1L。

某些单位的相互转换和某些符号上常遇到的差别列于下表。其余则列于后面各表。

### 单位

---

$$1\text{L} \equiv 1\text{dm}^3 \equiv 1000\text{cm}^3 = 10^{-3}\text{m}^3$$

$$1\text{M} \equiv 1\text{mol L}^{-1} \equiv 1\text{mol dm}^{-3}$$

$$100\text{pm} \equiv 1.00\text{\AA}(\text{angstrom}) \equiv 10^{-8}\text{cm} \equiv 10^{-10}\text{m}$$

$$1\text{atm} = 760\text{Torr} = 760\text{mmHg} = 1.01325 \times 10^5\text{Nm}^{-2}$$

---

### 符号

---

$U$ , 内能。某些教科书上用  $E$ 。

$G$ , Gibbs 函数。某些教科书用  $F$ 。

$A$ , Helmholtz函数。某些教科书用  $F$ 。

$L$ , Avogadro常数。某些教科书用  $N_A$ 或  $N_0$ 。

$p^\ominus$ , 表示压力为 1atm(101.325kPa)

$m^\ominus$ , 表示质量摩尔浓度为  $1\text{mol kg}^{-1}$

---

## 一些有用的关系

在 298.15K  $RT = 2.4789 \text{kJ mol}^{-1}$

$RT/F = 0.025693 \text{V}$

$2.3026RT/F = 0.05915 \text{V}$

$kT/hc = 207.223 \text{cm}^{-1}$

$V_m^\ominus = RT/p^\ominus = 2.4465 \times 10^{-2} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} = 24.465 \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$

T/K	100.00	298.15	500.00	1000	1500	2000
(kT/hc)/cm <sup>-1</sup>	69.50	207.223	347.51	695.03	1042.54	1390.06

$p^\ominus = 101.325 \text{kPa} = 1.01325 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$

$p^\ominus \triangleq 1 \text{atm} \triangleq 760 \text{mmHg}$        $1 \text{mmHg} \triangleq 133.322 \text{Nm}^{-2}$

$1 \text{eV} \triangleq 1.602189 \times 10^{-19} \text{J}$        $1000 \text{cm}^{-1} \triangleq 1.986 \times 10^{-20} \text{J}$

$96.485 \text{kJ mol}^{-1}$        $11.96 \text{kJ mol}^{-1}$

$8065.5 \text{cm}^{-1}$        $0.1240 \text{eV}$

$hc = 1.98648 \times 10^{-23} \text{Jcm}$        $hc/k = 1.43879 \times 10^{-2} \text{mK}$

$g/\text{ms}^{-2} = 9.8064 - 0.0259 \cos[2(\text{纬度})] \approx 9.811$  在  $50^\circ$

$1 \text{cal} = 1 \text{cal}_{\text{th}} \triangleq 4.184 \text{J}$        $1 \text{debye} = 1 \text{D} \triangleq 3.33564 \times 10^{-30} \text{Cm}$

$N = \text{Jm}^{-1} \triangleq 10^5 \text{dyn}$        $W = \text{Js}^{-1}$        $T = \text{JC}^{-1} \text{sm}^{-2}$

$\text{J} \triangleq 10^7 \text{erg}$        $A = \text{Cs}^{-1}$        $J = \text{AVs}$

## 有关数学资料

$\ln \triangleq \log_e$        $\lg \triangleq \log_{10}$        $\ln x = (\ln 10) \lg x = 2.302585 \lg x$

$\pi = 3.14159265359$        $e = 2.71828182846$

= 等于

$\triangleq$  相当于

$\approx$  近似地等于

def 由定义等于

$\equiv$  恒等于

$\sim$  渐近地等于

## 常用数据

光速	$c$	$2.997925 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$
质子电荷	$e$	$1.60219 \times 10^{-19} \text{C}$
(电子电荷为 $-e$ )		
Faraday常数	$F = Le$	$9.64846 \times 10^4 \text{Cmol}^{-1}$
Boltzmann 常数	$k$	$1.38066 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$
气体常数	$R = Lk$	$8.31441 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
		$1.98717 \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
		$8.20575 \times 10^{-2} \text{dm}^3 \text{atmK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Planck常数	$h$	$6.62618 \times 10^{-34} \text{Js}$
	$\hbar = h/2\pi$	$1.05459 \times 10^{-34} \text{Js}$
Avogadro常数	$L$	$6.02205 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
原子质量单位	$u = 10^{-3} \text{kg}/(L \text{mol})$	$1.66057 \times 10^{-27} \text{kg}$
电子质量	$m_e$	$9.10953 \times 10^{-31} \text{kg}$
质子质量	$m_p$	$1.67265 \times 10^{-27} \text{kg}$
中子质量	$m_n$	$1.67495 \times 10^{-27} \text{kg}$
核素质量	$m = M_r u$	$1.66056 \times 10^{27} \times M_r \text{kg}$
真空介电常数	$\epsilon_0$	$8.854188 \times 10^{-12} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$
	$4\pi\epsilon_0$	$1.112650 \times 10^{-10} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$
真空导磁率	$\mu_0$	$4\pi \times 10^{-7} \text{Js}^2 \text{C}^{-2} \text{m}^{-1}$
(注意 $\epsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$ )		
Bohr磁子	$\mu_B = eh/2m_e$	$9.27408 \times 10^{-24} \text{Am}^2$
核磁子	$\mu_N = eh/2m_p$	$5.05082 \times 10^{-27} \text{Am}^2$
Bohr半径	$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2$	$5.29177 \times 10^{-11} \text{m}$
Rydberg常数	$R_\infty = m_e e^4 / 8h^2 \epsilon_0^2$	$2.179908 \times 10^{-18} \text{J}$
	$R_\infty/hc$	$1.097373 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$
重力常数	$G$	$6.6720 \times 10^{-11} \text{Nm}^2 \text{kg}^{-2}$

## 前綴

---

p	n	$\mu$	m	c	d	k	M	G
pico	nano	micro	milli	centi	deci	kilo	mega	giga
$10^{-12}$	$10^{-9}$	$10^{-6}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^3$	$10^6$	$10^9$

---

---

# 目 录 (上册)

---

单位及符号 .....	1
-------------	---

## 导 论

物质的性质：意向和基础知识 .....	1
引言 .....	2
0.1 微观世界 .....	3
量子规则—分子的集合—原子之间与分子之间的结合	
0.2 物质的聚集态 .....	16
固态—液态—气态—物质的变化	
0.3 力、压力及能量 .....	24

## 第 1 部分 平衡

1 气体的性质 .....	27
引言 .....	28
1.1 理想气体状态方程式 .....	28
压力的影响；Boyle定律—温度的影响；Gay-Lussac和 Charles定 律—各种影响的汇集；气体常数	
1.2 混合气体：分压力 .....	35
1.3 结合非理想性 .....	37
1.4 非理想气体：状态方程式 .....	42
分子体积的效应—吸引力的效应—对比态的气体—van der Waals 方程的评价	
深入阅读的书刊 .....	52
习题 .....	53

<b>2 第一定律：概念</b> .....	58
引言 .....	59
2.1 热、功和能量守恒.....	59
2.2 功.....	63
向真空自由膨胀—反抗恒定压力膨胀—可逆膨胀	
2.3 热.....	73
热容—焓—结论	
2.4 什么是功？什么是热？ .....	79
深入阅读的书刊.....	81
习题 .....	81
<b>3 第一定律：推理</b> .....	85
引言 .....	85
3.1 状态函数与微分.....	86
3.2 推理的应用：使用第一定律.....	94
内能如何随温度变化—焓如何随温度变化— $C_v$ 和 $C_p$ 间的关系—绝热膨胀的功	
3.3 评述等温与绝热，可逆与不可逆过程 .....	112
深入阅读的书刊 .....	113
习题 .....	114
<b>4 第一定律的应用：热化学</b> .....	119
引言 .....	119
4.1 化学反应热.....	120
反应焓—标准焓变—Hess定律和反应焓—反应焓与温度的关系— $\Delta H$ 和 $\Delta U$ 之间的关系— $\Delta H$ 和 $\Delta U$ 的量热法测定	
4.2 各种焓 .....	130
化学变化和物理变化的焓—溶液中的离子焓	
深入阅读的书刊 .....	142
习题 .....	143



<b>5</b>	<b>第二定律：概念</b> .....	147
	引言 .....	149
	5.1 衡量分散程度：熵 .....	151
	熵的统计观点—熵的热力学观点—天然事件	
	5.2 总体的熵变 .....	162
	物系加热时的熵变—环境的熵变—相变化产生的熵变—如何确定不可逆过程的熵变	
	5.3 集中到物系上 .....	167
	关于 Helmholtz 函数的某些论述—关于 Gibbs 函数的某些论述	
	5.4 计算熵和 Gibbs 函数 .....	173
	热力学第三定律—标准摩尔 Gibbs 函数	
	深入阅读的书刊 .....	180
	习题 .....	181
<b>6</b>	<b>第二定律：推理</b> .....	187
	引言 .....	187
	6.1 第一、第二定律的结合 .....	188
	考虑基本方程的一种方法—考虑基本方程的另一种方法	
	6.2 Gibbs 函数的性质 .....	191
	Gibbs 函数与温度的关系—Gibbs 函数与压力的关系—理想气体的化学势—真实气体：逸度—逸度的重要性—真实气体的标准态	
	6.3 敞开物系及组成的变化 .....	202
	深入阅读的书刊 .....	206
	习题 .....	206
<b>7</b>	<b>状态变化：纯物质的物理变化</b> .....	211
	引言 .....	212
	7.1 相的稳定性 .....	212
	7.2 如何描述相平衡：相图 .....	215
	固-液-分界线—液-气分界线—气-固分界线—固-液-气平衡	