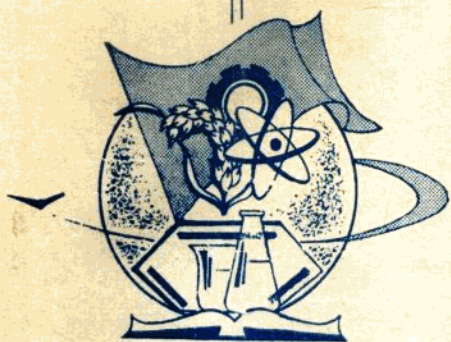


中等专业学校试用教材



物理化学

(第二版)

庄宏鑫 编

化学工业出版社

前 言

本书是依据化学工业部一九八二年十月制定的化工中等专业学校“物理化学教学大纲”规定的要求编写的，并从化工工艺和化工分析两类专业的不同特点，按大纲中两类专业的规定内容编入了分属于各该专业的章节，以便在实际教学使用中根据各专业大纲的要求进行选择。

书中每章都以“学习要求”开始，俾对该章要点有一个概括了解，在学习过程中引起注意。每章末编有思考题和习题，启发对某些内容加深体会和理解，对提高分析问题和解决问题的能力，有所助益。

全书采用国务院一九八四年二月颁布的法定计量单位标准，并一律使用国际符号。为了便于与中文符号对照和明确量的定义、符号及数值间的关系，除在正文引用时加以说明，并于书末附录详细表格以供查阅。

鉴于国际上六十年代以来，大多数物理化学教科书已采纳国际理论和应用化学协会(IUPAC)的建议，体系对外界作功时规定功 W 为负值，外界对体系作功时则规定为正值。这与目前国内物理化学教科书的规定恰相反。不过，最近国内大学新编的物理化学教科书也开始出现采纳IUPAC建议的趋势，而全日制十年制学校物理学课本早已与IUPAC的规定相同。从科学的严谨性来考虑，以及与相关课程如化工原理和化工机器等学科的符号规定一致，IUPAC的建议是正确的。经部分编委商讨，编者审慎权衡之后，本书决定采纳这个建议所规定的符号。可能教师初次采用有些不习惯，但不难克服。

本书初稿经化工部教育司组织评选及评议，提供了很多宝贵意见。初稿修改后又由王和春同志作了详细审阅，并提出很多宝贵建议和修正意见。于此，对编写本书给以大力帮助和支持的各位同志，表示衷心感谢。

限于编者水平，书中错误和不当之处，亟盼各校在使用过程中，随时指出，以俾更正和改进。

庄宏森

1984.12于北京

目 录

前言

绪论	1
----	---

第一章 气体	4
--------	---

学习要求	4
第一节 气体基本定律	4
第二节 理想气体状态方程	6
第三节 分压定律和分体积定律	11
第四节 气体分子运动论	17
第五节 真实气体	22
第六节 气体液化	29
第七节 对比状态和压缩因子	32
思考题	37
习题	37

第二章 热力学第一定律	41
-------------	----

学习要求	41
第一节 基本概念	42
第二节 热力学第一定律	44
第三节 恒容热、恒压热及焓	47
第四节 热容和热量计算	48
第五节 可逆过程与最大功	54
第六节 热力学第一定律对理想气体的应用	57
第七节 热力学第一定律对相变过程的应用	64
第八节 焦耳-汤姆逊效应	66
第九节 化学反应热效应	68
第十节 热化学方程式	69
第十一节 盖斯定律	71
第十二节 生成热	74
第十三节 燃烧热	78
第十四节 热效应与温度的关系	80
思考题	84
习题	84

第三章 热力学第二定律	90
-------------	----

学习要求	90
第一节 热力学第二定律	91

第二节	卡诺循环	92
第三节	熵	95
第四节	熵变计算	102
第五节	热力学第三定律	105
第六节	自由能	109
第七节	自由焓	110
思考题		113
习题		114
第四章	相平衡	116
学习要求		116
第一节	基本概念	116
第二节	相律	118
第三节	单组分体系的相图	120
第四节	单组分体系两相平衡时温度与压强的关系	122
第五节	简单双组分凝聚体系的相图	126
第六节	相图应用举例	130
第七节	形成稳定化合物的双组分凝聚体系的相图	134
第八节	三组分体系的组成表示法	135
第九节	三组分体系恒温截面图	136
思考题		138
习题		138
第五章	溶液	143
学习要求		143
第一节	溶液组成的表示方法及其换算	143
第二节	拉乌尔定律	145
第三节	稀溶液的依数性	147
第四节	亨利定律	150
第五节	理想溶液	152
第六节	真实溶液	156
第七节	精馏原理	158
第八节	不互溶液体混合物	160
第九节	分配定律和萃取	162
思考题		165
习题		165
第六章	化学平衡	168
学习要求		168
第一节	化学反应的平衡常数与等温方程式	168
第二节	平衡常数的表示式	172
第三节	平衡常数和平衡组成的计算	175

第四节	多相反应的化学平衡	181
第五节	标准生成自由焓	183
第六节	平衡常数与温度的关系	186
第七节	各种因素对平衡组成的影响	191
思考题		195
习题		195
第七章	电化学	199
学习要求		199
第一节	法拉第定律	199
第二节	电导	201
第三节	比电导和摩尔电导与浓度的关系	202
第四节	电导的测定及其应用	205
第五节	原电池	208
第六节	可逆电池	211
第七节	电动势的测定	213
第八节	能斯特方程式	214
第九节	电极电势	215
第十节	各类电极及电极电势的计算	219
第十一节	电池电动势及其有关计算	222
第十二节	浓差电池	226
第十三节	分解电压与极化作用	228
第十四节	超电压与超电势	229
第十五节	析出电势及其应用	231
思考题		233
习题		234
第八章	表面现象和分散体系	236
学习要求		236
第一节	物质表面的特性	236
第二节	吸附作用及其本性	239
第三节	分散体系的特性	244
第四节	溶胶的物理性质	246
第五节	溶胶的稳定性和聚沉	251
思考题		254
习题		254
第九章	化学动力学和催化作用	255
学习要求		255
第一节	化学反应速度	256
第二节	反应分子数与反应级数	258
第三节	一级反应	260

第四节	二级反应	264
第五节	典型复杂反应	267
第六节	温度对反应速度的影响	273
第七节	催化剂的基本特征	277
第八节	单相催化反应	278
第九节	多相催化反应	280
第十节	固体催化剂的活性及其影响因素	282
	思考题	284
	习题	284
第十章	波动力学与原子结构	286
	学习要求	286
第一节	微粒的二象性	287
第二节	波函数及其物理意义	294
第三节	粒子在一维势阱中的运动	297
第四节	氢原子或类氢离子的薛定谔方程	302
第五节	四个量子数和原子的电子排布	305
第六节	原子轨道和电子云图象	312
	思考题	321
	习题	322
附录		323
	法定计量单位与其他单位的换算系数、基本常数	323
	人名对照表	323

绪 论

一、物理化学的研究对象、目的和内容

科学技术以空前未有的速度在进展,广泛地促使各种学科的相互渗透并形成了很多新的学科。由于化学学科的发展和深化,离开了物理学就无从探索与阐释化学现象内在的变化原因和掌握它的变化规律。在自然科学的发展过程中,物理学和化学两门学科密切相关,在较早年代就已形成了物理化学这门学科。物理化学概括地说:就是应用物理学的基本原理和方法来研究化学。

一切化学变化的实质都是物质结构的变化。物质是由分子所组成的,分子又是由原子所构成,而原子和分子的化学性质基本是由他们的电子所处的状态决定的;因此研究分子和原子中电子的能量及其运动,是探索化学变化的基本问题。物质的微观结构的研究是在物理学的基础上结合化学现象开展起来的;因此,物质结构是物理化学的一个重要组成部分;判断化学变化的方向和限度以及有关的平衡问题是应用物理学中的热力学原理,构成了物理化学中另一个重要的组成部分化学热力学;将物理学中的电学原理应用来研究化学能与电能的转化问题,便是物理化学中的电化学。所以说,物理化学是物理和化学相互渗透形成的一门学科,将物理学的基本原理和方法应用来研究化学问题,就能阐释很多化学现象的实质和掌握化学变化的基本规律。

现代化学已进入到新的发展阶段。主要表现在化学已从经验、半经验向理论过渡,从定性向定量过渡,从宏观向微观探索过渡,从静态向动态研究过渡,从简单体系向复杂体系过渡。而且化学探索和化工生产上的研究越深刻,对理论与实践相结合的要求就更为迫切。现代化的化工生产技术没有科学理论的指导是不能实现的,而现代化工生产的技术飞跃也促进了有关理论的深化和进展。物理化学早已是化工专业的一门基础理论课程,是学习有关专业课必须具备的基础理论知识。物理化学在化工生产的发展中显示出它的重要作用,对化学工业部门具有极为重要的指导意义。

物理化学突出地体现了现代化学数学化的趋势,很多重要的原理和结论及其推论,都概括为数学表达式。至于推导过程以及计算工具的运用更要依靠数学,使它成为培养学生具有综合数学、物理和化学进行研究的能力。同时它也是培养学生理论联系实际的一门重要课程。由于课程本身的性质也有利于树立和培养学生的唯物辩证法的观点和思想方法。因此,必须坚决反对片面的为理论而理论的学习方法,而要使理论与实际密切地结合起来,通过对物理化学的学习不仅要正确地反映客观世界,更重要的还在于能够通过客观规律的认识来指导实践。

近代物理化学逐渐形成了一个新体系,用微观的结构理论,贯穿到整个物理化学的各个部分,例如以气体分子运动理论的基础来阐释气体的基本性质和行为,以微观粒子的能态来探讨热力学函数以及化学动力学中的反应机理和速度问题。这样的体系可以概括为三个部分:

- (1) 物质结构;
- (2) 平衡;
- (3) 变化速度和机理。

然而,这种体系不适合于中等专业学校的教学要求。故此,本书对物质结构这个部分放在最后学习,并仅介绍一些最简单和最基础的知识。只要求了解微观粒子的最基本的运动规律,建立波、粒二象性和能量量子化的微观思维方法,并对原子轨道、电子云等概念能初步的从定量关系去了解。全课程仍以宏观的热力学作为主要内容,学习热力学第一定律、第二定律等,只讨论平衡过程热力学。在这个基础上对平衡问题包括相平衡、化学平衡和电化学等进行讨论。变化速度和机理这一部分,着重讨论化学反应速度以及与反应速度密切相关的催化作用,反应机理则只作简单介绍。

在整个课程中以宏观为主,突出热力学方法的理解和运用。课程内容作这样的处理对于化工类中等专业学校的教学要求是比较适宜的。

二、物理化学的研究方法

物理化学是一门自然科学,它的研究方法和一般的自然科学研究方法有着共同之处。大致可分为两种,一种是宏观的归纳法,通过科学实验和自然现象的观测,得出大量数据进行分析、综合,从而形成概念和理论,得到一般的规律。另一种是微观的演绎法,根据已知的客观事实和知识、作出演绎、推论和数学处理,提出某种假设,来阐释客观事物的结构和运动规律。

物理化学中各个部分又有其特殊的研究方法,大致可分为热力学方法,统计学方法和量子理论方法。热力学方法是宏观的方法,主要是根据化学变化和状态变化过程中所产生的热效应和功之间的普遍联系,在热力学定律的基础上,对化学反应的方向和平衡条件作一般判断,并解决宏观物理因素对反应平衡影响的普遍规律。在化学平衡、相平衡、溶液以及电化等部分,都贯穿着热力学方法的应用。故此热力学研究方法是本书的基本内容。统计学方法是将几率的规律应用到所研究的大量质点组成的体系上。根据中专物理化学的教学要求,仅在个别地方粗浅地引用这个方法,例如气体分子运动理论的论述及其基本方程的推导,熵的统计意义等。量子理论方法是把微观粒子运动的特点和基本规律,应用到物质结构上来。虽然,一切化学变化的实质都与微观的物质结构相关,研究结构与性能的关系是物理化学今后发展的重要趋向,物理化学将以物质结构的基本理论贯穿到整个学科的各个部分,这已从现代物理化学教科书反映出来。然而,限于中专的知识水平,必须放低对量子理论的要求,故仅介绍量子理论中最简单的一些知识和思考方法,整个课程仍以热力学为中心要求,除动力学外只研究与平衡相关的物理化学现象。

三、学习物理化学的要求和方法

为了学好物理化学,对本课程所涉及的物理、化学和数学的基础知识和运算技能要有一定的准备;虽然这些基础知识在前置课程中已学习过,但如不联系本课程作必要的复习,往往在学习上会造成困难以致不能很好理解。复习有关知识不仅有助于对物理化学课程新内容的理解,而且培养了对所学各种知识间的相互联系和综合运用能力。

学习过程中要了解每一章的学习目的和要求,抓住每一章的重点和关键,主次明确,

条理清楚，有利于理解和记忆。故此，书中在每章开头列出目的和要求，末了则附有思考题和习题。

要认真做好实验，学会深刻地观察现象，理解所学知识与观察到的实验现象间的关系和变化规律，掌握实验方法和基本技能，培养理论联系实际的能力。

在学习过程中要重视习题的练习，这对加深理解物理化学的原理和概念，培养独立思考和提高分析解决问题的能力很有帮助，在以后的生产实践和科学研究中将有所裨益。

物理化学是一门系统性较强的课程，各章内容互相衔接，前后密切联系，在学习过程中，必须及时复习，力求融会贯通，否则会导致对后面课程的内容不能很好理解，甚至难以继续学习下去。

在整个学习过程中，要结合物理化学的具体内容，有意识地注意思想方法和逻辑推理，要理论联系实际，努力树立辩证唯物主义的观点。

第一章 气 体

学习要求

1. 掌握气体基本定律和气体状态方程及其应用。
2. 明确气体常数 R 是怎样定出的, 在应用时要注意其数值和单位。
3. 理解气体混合物中分压强和分体积概念及它们与摩尔分数的关系。
4. 能应用道尔顿分压定律和阿马格分体积定律。
5. 能从微观的角度, 建立分子的运动模型, 从而更深刻地理解宏观现象(气体的温度和压强)的实质。
6. 能说明真实气体与理想气体产生差别的原因, 并解释范德华方程是怎样引出来的。
7. 理解气体液化现象及其内因和临界状态等概念。
8. 从对比状态定律了解压缩因子图的由来, 能应用压缩因子图作真实气体的计算。

我们通常接触到的物质是由大量分子聚集而成的。一般说来, 物质有三种聚集状态, 即气态, 液态和固态。

气态的基本特征是分子间距离很大, 分子间相互作用力很小, 因此各个分子的运动受分子间作用力的影响极小。气体可以无限膨胀而充满容器的整个空间, 所以气体没有一定形状, 也容易被压缩。

固态的基本特征是组成固体的物质微粒(分子、原子或离子)间距离很小, 相互作用力很大, 使得这些微粒在通常情况下, 只能以一定平衡位置为中心, 作不规则的振动。因此, 固体有一定形状和体积, 很难被压缩。

液体性质介于气体和固体性质之间。与气体相比, 在液体中, 分子之间的自由空间非常之小, 分子间距离小, 分子间的相互作用力就要大得多。但是液体中分子仍然可以在分子间移动, 因而液体有流动性。在这点上, 它与气体相似, 故常将气体和液体统称为流体。液体中分子的分布虽不象在固体中那样有规则, 但远比气体分子要紧密得多地聚集在一起, 所以液体分子间距离要小得多, 分子间存在着强大的吸引力, 因而液体很难压缩, 并具有一定的体积, 但没有一定的形状, 液体的形状是随容器形状而定的。

物质以那种聚集状态存在, 是由温度及压强等外界条件决定的。当条件改变时, 物质常可以从一种聚集状态转变为另一种聚集状态。

物质三种聚集状态中以气体性质最为简单, 对气体性质的研究开始得也较早, 实验和理论探索所得成果也较完整, 而且气体性质与后续章节的联系也较密切, 本章中将讨论气体的一般物理性质。

第一节 气体基本定律

自十七世纪至十九世纪初期, 在实验研究中陆续地发现了在低压下一些气体性质所遵循的基本规律。我们称这些规律为气体基本定律。现在将这些定律分述如下:

一、波义尔 (Boyle) 定律

在一定温度下一定质量的气体，其体积与压强成反比。它可以用数学式表示如下：

$$PV = k_1 \quad (1-1 a)$$

式中 P ——压强；

V ——一定质量的气体在一定温度时的体积；

k_1 ——常数，其大小决定于温度、气体种类及其质量。

如以 V_1 和 V_2 表示某气体在两种压强 P_1 和 P_2 时的体积，则 (1-1 a) 式可写作：

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ 或 } \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (1-1 b)$$

二、查理 (Charles) 和盖·吕萨克 (Gay-Lussac) 定律

在一定压强下一定质量的气体，其体积与绝对温度成正比。以数学式表示为

$$\frac{V}{T} = k_2 \quad (1-2 a)$$

式中 T ——绝对温度，也称为开尔文 (Kelvin) 温度，以 k 或开为单位，它与摄氏温度 t 的关系为： $T = 273.15 + t$ ；

k_2 ——常数，其大小与压强、气体种类及质量有关。

如以 V_1 和 V_2 表示某气体在两个温度下 T_1 和 T_2 时的体积，则 (1-2 a) 式可写作：

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (1-2 b)$$

与上述关系相似，也发现一定质量的气体，当体积恒定时，其压强与绝对温度成正比，即：

$$\frac{P}{T} = k_3 \quad (1-3 a)$$

式中 k_3 ——常数，其大小决定于气体体积、种类及其质量。

如以 P_1 和 P_2 表示气体在两个温度 T_1 和 T_2 时的压强，则 (1-3 a) 式可写作：

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (1-3 b)$$

前述的两个定律分别地表示了一定质量的气体在 P 、 V 、 T 三个物理量中，当一个固定时，另外两者之间的关系。这种关系也可以在平面坐标中用曲线表示出来。

波义尔定律所确定的气体压强与其体积间的函数关系是一个双曲线方程式。因此，当以压强为纵坐标，以体积为横坐标作图时，所得图象如图1-1。按照波义尔定律的条件，图中同一条曲线上各点的温度应该是相同的，所以每条曲线都称为恒温线。不同曲线为不同温度时的恒温线。图1-1中 $T_3 > T_2 > T_1$ ，因为一定质量的某种气体在同一体积条件下比较时，温度越高，气体压强应该越大。

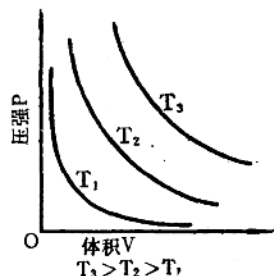


图 1-1 气体恒温线

查理-盖·吕萨克定律表明气体体积与绝对温度间是正比关系。当以体积为纵坐标，以

绝对温度为横坐标作图时, 所得应为通过坐标原点的直线。当然在温度较低时, 物质就要发生聚集状态的转变, 因而图1-2 a 中, 从温度较低处起以至于原点, 这些线段使用了虚线来表示。每一条线上的各点, 气体压强具有一个恒定的值, 因此每条线都称为恒压线。因为一定质量的某种气体在同一温度下, 压强越低, 气体体积越大, 故图1-2 a 中 $P_3 > P_2 > P_1$ 。

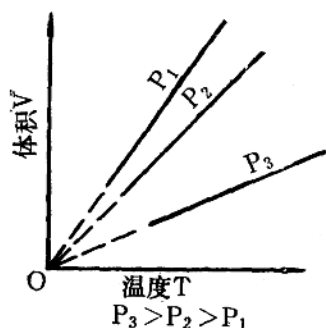


图 1-2 a 气体恒压线

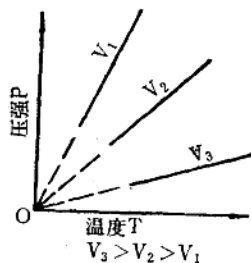


图 1-2 b 气体恒容线

同样根据压强与绝对温度的关系, 可得出恒容线的图象, 如图1-2 b; 图中的 $V_3 > V_2 > V_1$ 。

三、阿佛加德罗(Avogadro) 定律

同温、同压下, 各种气体当体积相同时, 其中含有的分子数目也是相同的。或同温、同压下, 分子数目相同的气体, 其体积是相等的。对于1摩尔任何气体, 所含的分子数目都相同, 即都等于 6.0222×10^{23} 个分子, 称为阿佛加德罗常数。这个常数有更广泛的涵义。即阿佛加德罗常数是1摩尔物质中含有的单位粒子数。阿佛加德罗常数大得惊人, 假如全世界所有的人都被指定来数出1摩尔水中所含水分子的数目, 每人每周工作48小时, 每秒数一个分子, 需要超过30亿年才能将这些分子数完!

第二节 理想气体状态方程

一、理想气体

随着科学的发展, 测量仪器也日益精密, 人们就发现上述这些气体基本定律并不能在任何温度与压强条件下, 很好地描述气体的行为。只有当温度较高而压强较低即气体十分稀薄时, 气体基本定律才能较好适用。在这种条件下, 气体分子间的平均距离很远, 分子间的作用力可以忽略, 而分子本身体积与气体体积相比较也可忽略。由此, 人们提出了理想气体的概念, 即在任何压强和任何温度下都能严格遵守气体基本定律的气体叫做理想气体。这也就是认为理想气体在任何条件下, 分子本身体积与气体体积相比较都是可以忽略的, 即把理想气体的分子当作是没有体积的质点; 同时也认为理想气体分子之间不存在相互作用力。理想气体实际上是一个科学的抽象概念。实际上并不存在理想气体, 不过可以把它看作是真实气体在压强很低时的一种极限情况。因为在压强极低时, 真实气体都能很

好地遵从气体基本定律，所以通常把气体基本定律称作低压下气体定律。理想气体虽然只是一种假定，但一般在常温常压下，把真实气体当作理想气体，运用理想气体定律比较简便，在真实气体的计算中，只要误差不超出所要求的范围就常被采用。

二、理想气体状态方程

波义尔定律和查理-盖·吕萨克定律分别地表明了一定质量的气体在其压强、体积和温度间，一个固定时，另外两个物理量间的关系。把这两个定律结合起来，并运用阿佛加德罗定律，可以得出表示理想气体的压强、体积、温度和摩尔数四者之间关系的方程，叫做理想气体状态方程。

设有1mol的理想气体，其最初压强为 P_1 ，温度为 T_1 ，体积为 V_{m1} 。当其压强变为 P_2 ，而温度为 T_2 时，其体积为 V_{m2} 。现将这一变化分作两步来进行，如图1-3所示：首先在 T_1 恒温下，使气体压强变为 P_2 ，此时气体体积为 V'_m （图中的A→B）。按照波义尔定律（气体基本定律中指一定质量的气体而言。此处改为1mol气体，同样成立）：

$$P_1 V_{m1} = P_2 V'_m$$

而

$$V'_m = \frac{P_1 V_{m1}}{P_2}$$

然后使气体在 P_2 恒压下，进一步变化至温度为 T_2 ，气体体积将从 V'_m 变化至 V_{m2} 。根据查理-盖·吕萨克定律：

$$\frac{V'_m}{T_1} = \frac{V_{m2}}{T_2}$$

或

$$V'_m = \frac{T_1 V_{m2}}{T_2}$$

联系 V'_m 的上面两式，便可得出：

$$\frac{P_1 V_{m1}}{T_1} = \frac{P_2 V_{m2}}{T_2} \quad (1-4)$$

可以写为

$$\frac{PV_m}{T} = R \quad (1-5a)$$

或

$$PV_m = RT \quad (1-5b)$$

式中 R ——气体常数。

上式也可按A-B-C的变化来导出。

按照阿佛加德罗定律可知，在恒定温度和压强下，气体分子数目或摩尔数增加时，气体体积应该成比例地增大。因此， n mol气体的体积 V ，应是其在同温同压下，摩尔体积 V_m 的 n 倍，即

$$V = nV_m$$

或

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (1-6)$$

把(1-6)式代入(1-5b)式中时，可得出适用于 n mol的理想气体状态方程：

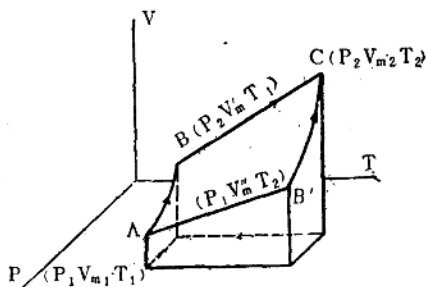


图 1-3 联系 P 、 V_m 、 T 的变化关系

$$PV = nRT \quad (1-7)$$

由于

$$n = \frac{m}{M}$$

式中 m ——气体的质量；

M ——该气体的摩尔质量。

故(1-7)式也可写为

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad (1-8)$$

若以 V 除(1-8)式则得

$$P = \frac{mRT}{MV}$$

而 m/V 为单位体积中气体质量，即气体密度 ρ 。故

$$P = \frac{\rho RT}{M}$$

或

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (1-9)$$

三、通用气体常数 R 的确定

气体常数 R 的数值，虽然可以对一定量的气体直接测定 P 、 V 、 T 的数值，然后从理想气体状态方程来计算。不过，真实气体只有在压强很低时 ($P \rightarrow 0$) 才接近于理想气体。

如果不是在很低的压强下，不同的气体根据直接测定的 P 、 V 、 T 的数值，代入 $R = \frac{PV}{nT}$ 式所得出的数值常不相同。而当压强很低时，实验不易操作，数据很难精确，因此常采用

外推法来求出 $(PV)_{P \rightarrow 0}$ 的数值。

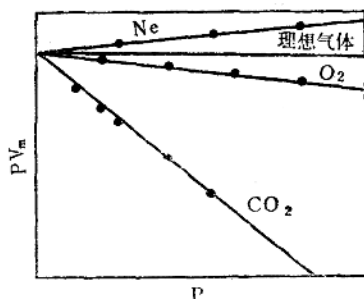


图 1-4 几种气体的 PV_m 与 P 的关系图

在 273.15 K 时，对 1 摩尔 Ne、 O_2 和 CO_2 进行实验，求出不同压强下各种气体的 PV_m 值，作出 PV_m 对 P 的关系图 (图 1-4)，然后外推至压强为零时，这些曲线都相交于同一点，得出： $(PV_m)_{P \rightarrow 0} = 22.414 \text{ l}(101325 \text{ Pa})$ ，如图 1-4 所示。因此，在压强趋于零时， R 为一个与气体种类无关的常数，故称为通用气体常数。

我们已知压强是单位面积上所受到的力，因此

$$\text{压强} \times \text{体积} = \frac{\text{力}}{\text{面积}} \times \text{面积} \times \text{长度} = \text{力} \times \text{长度}$$

力和长度的乘积是能量单位，因此 R 的量纲是 $\text{能量} \cdot \text{升}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ ，在我国的法定计量单位制中长度单位用米 (m)，质量单位用千克 (kg)，时间单位为秒 (s)，则力的单位为牛顿 (N 或牛)，压强的单位为帕斯卡 (Pa 或帕)。

$$1 \text{ 帕} = 1 \text{ 牛} \cdot \text{米}^{-2}, \text{ 或 } 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$1 \text{ 牛} = 1 \text{ 千克} \cdot \text{米} \cdot \text{秒}^{-2}, \text{ 或 } 1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$1 \text{ 牛} = 1000 \times 100 \text{ 克} \cdot \text{厘米} \cdot \text{秒}^{-2} = 10^5 \text{ 达因}$$

$$\text{已知 } 1 \text{ 大气压} = 1.01325 \times 10^6 \text{ 达因} \cdot \text{厘米}^{-2}$$

$$\text{所以 } 1 \text{ 大气压} = 101,325 \text{ 牛} \cdot \text{米}^{-2}$$

$$= 101,325 \text{ 帕} \quad \text{或} \quad 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

此外，常采用 1 atm 等于 760 mm Hg 来表示压强，而体积的单位也常采用 l 或 ml。由于目前有关数据手册，以及生产实际中所惯用的物理量要做到统一使用我国的法定计量单位制还有困难，故一些被广泛使用的常用单位，在本书末附录中列出换算表。当采用的单位不同时，通用气体常数 R 的数值也随之而异。

如在 c. g. s. 制中：

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 76 \times 13.596 \times 980.6 \\ &= 1.01325 \times 10^6 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \end{aligned}$$

若气体体积单位用 cm^3 ，则

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV_m}{T} = \frac{1.01325 \times 22.414 \times 10^3 \times 10^6}{273.15} \\ &= 8.3144 \times 10^7 \text{ erg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 1 \text{ cal} &= 4.1840 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\text{所以} \quad R = \frac{8.3144}{4.1840} = 1.9872 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若气体体积用 l 为单位，压强以 atm 为单位，则

$$R = \frac{PV_m}{T} = \frac{1 \times 22.414}{273.15} = 0.082057 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 1-1 计算 5.00 mol 理想气体在 25°C 和压强为 95992 Pa 时所占的体积。

解 已知温度、压强和气体的摩尔数，为求体积 V 可按照下式计算：

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{5.00 \times 8.314 \times 10^3 \times 298}{95992} \\ &= 129 \text{ l} \end{aligned}$$

例 1-2 当温度为 26.84°C 时，在体积为 100.00 l 的容器中有 300.00 g 氧，若设为理想气体时，计算其压强。

解 已知氧的分子量为 32.000，从气体的质量便可得出气体的摩尔数，故气体压强根据下式可得

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{VM} \\ &= \frac{300.00 \times 8.314 \times 1000 \times 300.00}{100.00 \times 32.000} \\ &= 233831 \text{ Pa} \end{aligned}$$

例 1-3 求氨在 100°C 和压强为 106658 Pa 时的密度，以每升的克数来表示。

解 根据(1-9)式可得

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{PM}{RT} \\ &= \frac{106658 \times 17.03}{8.314 \times 1000 \times 373} \\ &= 0.585 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}\end{aligned}$$

例 1-4 一支两端开口的 50.0cm 长的玻璃管，垂直地插入水银槽内，管长的一半在水银液面之下。大气压强为 101325Pa。这时若用手指封闭管的上端，提起该管，使玻璃管的下端刚位于水银液面之下。问此时管内空气的高度为多少？

解 设玻璃管的截面为 $A \text{ cm}^2$ 。因提起管时，管内空气的数量未变，故可应用波义尔定律。在未提起时

$$P_1 V_1 = \frac{101325 \times 50.0 \times \frac{1}{2} A}{1000} \quad (\text{Pa} \cdot \text{l})$$

设玻璃管提起后，管内汞柱高度为 x 厘米，则管内空气压强为 $(101325 - 1333x) \text{ Pa}$ ，体积为 $(50.0 - x) A \text{ cm}^3$ 。故

$$P_2 V_2 = \frac{(101325 - 1333x)(50.0 - x) A}{1000} \quad (\text{Pa} \cdot \text{l})$$

因为

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

所以

$$101325 \left(50.0 \times \frac{1}{2} A \right) = (101325 - 1333x)(50.0 - x) A$$

解方程得 $x = 17.5 \text{ cm}$ 。因而空气柱高度为： $50 - 17.5 = 32.5 \text{ cm}$ 。

例 1-5 两个体积相等的玻璃球（图1-5），中间用细管连通（管的体积可忽略不计）。

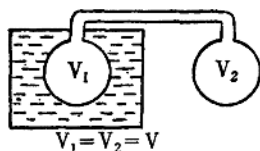


图 1-5 两个等体积相连通的玻璃球

开始时两球温度为 27°C ，共含有 0.7 mol 氢气，压强为 50663 Pa 。若将其中一个球放在 127°C 的油浴中，另一个球仍保持在 27°C ，试计算此球内的压强和各球中氢的摩尔数各为多少？

解 已知 $P = 50663 \text{ Pa}$ ， $T = 300 \text{ K}$ ， $n = 0.7 \text{ mol}$ 。

则由(1-7)式：

$$P(V_1 + V_2) = nRT$$

$$P(2V) = nRT$$

或

代入已知数据得到：

$$\frac{V}{R} = \frac{0.7 \times 300}{50663 \times 2}$$

当其中一球放入油浴中之后，设球内压强变为 P' （因两球相连通，稳定后两球压强皆为 P' ）。球 1 与球 2 内氢的摩尔数分别为 n_1 和 n_2 ，则

$$n = n_1 + n_2 = 0.7 \text{ mol}$$

由(1-7)式可得：

$$n_1 = \frac{P' V_1}{R T_1} \quad n_2 = \frac{P' V_2}{R T_2}$$

因为 $V_1 = V_2$, 故此

$$n = n_1 + n_2 = \frac{P'V}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

代入已知数据, 求得

$$P' = 57755 \text{ Pa}$$

$$n_1 = \frac{P'V}{RT_1} = \frac{57755}{400} \times \frac{0.7 \times 300}{50663 \times 2} = 0.3 \text{ mol}$$

$$n_2 = 0.7 - 0.3 = 0.4 \text{ mol}$$

例 1-6 在 0°C 时, 各种压强下氩气密度的实测值如下。设氩的分子由 1 个原子组成, 问氩的原子量是多少?

P, Pa	25331	50663	75994	101325
$\rho, \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	0.44578	0.8918	1.3381	1.7846

解 如果计算出各种压强下密度和压强的比 ρ/P , 则改列为下表以 ρ/P 对 P 作图,

P, Pa	25331	50663	75994	101325
$\rho/P, \text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	1.7598×10^{-5}	1.7603×10^{-5}	1.7608×10^{-5}	1.7613×10^{-5}

可得图 1-6。在图上将 ρ/P 外推到 $P \rightarrow 0$ 时, 则

$$\left(\frac{\rho}{P} \right)_{P \rightarrow 0} = 1.7592 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

因此, 由 (1-9) 式可得

$$M = RT \left(\frac{\rho}{P} \right)_{P \rightarrow 0}$$

$$M = 8.314 \times 10^3 \times 273.15 \times 1.7592 \times 10^{-5} \\ = 39.95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为氩是单原子分子, 所以原子量是 39.95。

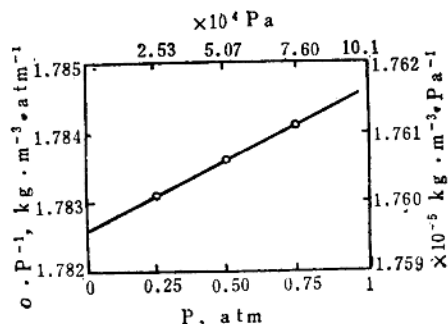


图 1-6 ρ/P 对 P 的关系图

第三节 分压定律和分体积定律

一、分压定律

在通常情况下, 各种气体都能以任何比例完全混合, 成为均匀的混合气体。在混合气体中任一组分都对器壁施以压力, 对器壁的单位面积来说, 某种气体所施的力就是该气体的分压强。也就是说, 在同一温度下, 个别气体单独存在而且占有与混合气体相同体积时, 所具有的压强, 称为分压强。而混合气体中所有组分共同作用于容器壁单位面积上的