

物 理 化 学

上 册

化 学 教 研 组 编

西安交通大学

1962. 8

緒 論

0a. 物理化学的研究目的

物理化学是介于物理学和化学之間的边缘科学之一。它是借用物理学的研究方法和理論探索化学現象的基本原理⁽¹⁾。它所研究的主要問題可概括为：

(i) 化学反应的方向和限度：包括在指定的条件下，一个反应究竟可能向何方进行，进行到什么程度（平衡），以及如何改变实验条件（如温度、压力等）来控制反应的方向和限度。由于这种研究主要是以热力学理論为基础，所以被称为化学热力学。

(ii) 化学反应的速度和机理：包括进行反应所需的时间（速度），影响速度的各种因素（如濃度、催化剂等），以及反应的內幕情况。研究这方面問題的称为化学动力学。

(iii) 物质结构：包括原子、分子结构，聚集态（气体、液体和固体）结构和分散系（溶液、胶体等）结构。这种研究使我們的認識深入到物质的內部，从而闡明物质性質和其內部结构、化学成份的关系。

在揭露和掌握了这些問題的客观規律之后，就有可能如願地控制化学反应，設計和合成指定性能的各种材料，从而加强生产过程的控制和更完全、更合理地利用天然原料。

平衡、速度和结构問題并非彼此独立而是紧密关联的。特別在实际过程中常是三类問題同时并存。例如动力学的研究必須在物质结构的指导和热力学的帮助下进行。作为复杂的物理化学过程之一的冶金过程也是既有

⁽¹⁾ 將物理学和化学相結合的先驅者是俄国偉大科学家 Ломоносов(1711—1765)。他首次提出“物理化学”这一术语并于 1752 年开始讲授这门課程和安排了实验。可惜是这一超时代的見解和行动并未得到当时科学界的充分理解和重視，所以直到他死后一百多年，物理化学才作为化学的一个分枝完全独立出来。

平衡問題，又有速度和結構的問題。

由于物理化学所研究的是化学现象的基本和普遍的原理，而一切科学或技术部門总在不同程度上涉及化学现象。所以今天物理化学不仅成为一切化学的理论基础，許多技术科学和生产科学也都要接受物理化学的理论指导，冶金过程就是典型例子之一。从选矿、熔炼、浇铸到热处理、加工和焊接，处处都有物理化学問題。例如焙烧、燒結、熔炼等过程就是氧化、还原、蒸發、溶解等錯綜复杂的反应过程，金属学和热处理涉及相平衡理论和相变动力学，泡沫选矿中所用的浮选剂、切削加工中所用的潤滑剂等都属于表面化学和分子結構的問題。实际上，物理化学在这些方面的应用今天已完善到被分出許多独立的科学部門，例如金相学、冶金过程理论、金属腐蚀学等都是例子。

06. 物理化学的研究方法

認識始于实践，“通过实践而发现真理，又通过实践而証实真理和发展真理”。⁽¹⁾这是一切科学的共同研究方法，当我也适用于物理化学。此外因研究的对象和內容的不同，各門科学常有其独特的研究方法。物理化学中常借用物理学中两种观点上全然不同的特殊研究方法。

(1) 宏观方法：当时論的对象是由数目极大的质点（分子或原子）所构成的体系，而且是研究該体系的宏观性質时，常采用这种方法。它的特点是

- (i) 对物質的結構和变化的內幕不作任何假定，
- (ii) 全部理論均根据現象总结。

热力学方法就是典型的宏观方法。宏观方法的优点是比較簡便，其严重缺点是不能用来研究物質的結構和变化的机理。

(2) 微观方法：它的特点是

- (i) 对物質的結構和变化的內幕假定一个微观的模型或图画，
- (ii) 假設模型中各质点遵守某种力学規律运动，从而建立微观理論和預測体系的行为。

若力学規律用經典力学，則构成統計力学方法，若用量子力学則构成量子力学方法。后者比前者更为深刻和真实地反映微观世界的运动，而且能用来研究微观客体、例如分子、原子、原子核的結構，这是最近50

(1) 毛澤东选集：第一卷，二八五頁，人民出版社（1952）。

年中物理化学的重大成就。微观方法的优点是使我們的認識深入到物質及其变化的内幕，可惜的是推論过程中常要用到較多的数学手續。

客觀規律本身当然不隨研究方法的不同而轉移。在某些問題中，用不同方法处理能达到同一的結論（如在热力学和統計热力学之間），而在另些問題中，則只是其中某一种方法有其独到之处，另种方法則表現为无能为力（如宏觀方法对于反应机理和物質結構等問題）。此外，要承認任何一种方法或理論都只是客觀世界的近似模写。随科学的不断发展，我們的認識和理論也在不断地随時間而进步，并且臻完善地趋向更确切地反映客觀現實。“客觀現實世界的变化运动永远沒有完結，人們在實踐中对于真理的認識也就永远沒有完結”。⁽¹⁾

(1) 毛澤东选集：第一卷，二八四頁，人民出版社（1952）。

上册目录

緒 論	i - iii
0a. 物理化学的研究目的	i
0b. 物理化学的研究方法	
第一章 物理化学体系概論	
1. 基本概念	1
1a. 体系及其分类	1
1b. 体系的状态及其宏观描写	2
1c. 过程及其記述	3
1d. 平衡	4
1e. 热力学性质	5
1f. 状态方程	6
1g. 一些重要的宏观量及其单位	7
2. 純粹相	9
2a. 理想气体	9
2b. 实际气体	11
*2c. 对比态定律	13
2d. 純凝聚相	16
3. 混合相	18
3a. 溶液概論	18
3b. 濃度表示法	19
3c. 理想气体混合物	21
*3d. 实际气体混合物	22
3e. 理想溶液	23
3f. 实际溶液对理想溶液的偏差	24
4. 偏克分子性质	27
*4a. 偏克分子性质的需要	27
*4b. 关于齐次函数的Euler定理	28
*4c. 偏克分子性质	29

*4d. 偏克分子性质的通性	30
*4e. 偏克分子性质的测定	32
第二章 唯象热力学	34-104
5. 热力学第一定律	34
5a. 热力学研究对象、方法和限度	34
第一定律的初步表述	35
5d. ΔU	35
5d. ΔH	38
5e. 内能和第一定律的数学式	38
5f. 等容热和等压热	40
5g. 热函	41
5h. 热容	42
5i. 纯物质的热容和温度、压力的关系	43
5j. 纯物质的内能和热函	47
5k. 理想气体的内能和热函	50
6. 热力学第二定律	52
6a. 第二定律的初步表述	52
6b. 可逆过程	53
6c. 用态函数作为过程判据的需要	55
6d. 熵和第二定律的数学式	57
6e. 热力势	59
6f. 热力势和可逆(最大)有效功	61
6g. 平衡的稳定性	62
6h. 闭合相的热力学基本方程和Maxwell方程式	64
6i. 闭合相基本方程和Maxwell关系的应用	65
6j. 开放相的基本方程和化学势	71
6k. 化学反应和相变化的自由能变化及其平衡条件	72
7. 化学势	
*7a. 化学势的一些重要特性	74
7b. 理想气体、液体和固体的化学势	76
7c. 实际气体的化学势和逸度	77

*7d. 逸度的获得	78
7e. 理想气体混合物的化学势	82
*7f. 实际气体混合物的化学势	84
7g. 理想溶液的化学势	85
7h. 实际溶液的化学势和活度	87
7i. 活度的蒸气压测定法	88
*7j. 諸組元的活度間的关系	90
*7k. 把活度从一种标准态更换到另一种标准态	92
7l. 活度概念的推广	94
*7m. 活度和温度的关系	95
8. 嫡和可几率, 热力学第三定律	96
8a. 嫡和热力学可几率	96
8b. 第二定律的应用限度	99
8c. 热力学第三定律	101
8d. 第三定律的应用, 标准嫡	101
第三章 热化学	105-137
9. 第一定律在热化学中的应用	105
9a. 反应热和 Hess 定律	105
9b. 热化学方程式	107
9c. 反应热的测定	108
9d. 等压反应热和等容反应热間的关系	111
9e. 反应热数据的列表	112
*9f. 溶液中的热效应	117
9g. 温度对反应热的影响 Kirchhoff 方程	122
10. 热化学数据的一些应用	128
10a. 化学键键能的訂定	128
10b. 燃料的热值	130
10c. 絕热反应——燃燒的最高温度和压力	132
*10d. 既非等温又非絕热的反应	135
第四章 化学平衡	138-210
11. 平衡常数定律	138

11a. 化学反应中的自由能变化——Van't Hoff等温方程式	138
11b. 平衡常数定律	140
11c. 单相化学平衡	141
11d. 复相化学平衡	147
11e. Van't Hoff 等温方程式的讨论	150
12. 平衡常数的获得	152
12a. 平衡常数的直接测定	152
12b. 从标准反应热和标准熵计算平衡	160
12c. 借自由能函数表计算平衡	161
12d. 平衡常数的间接计算	163
12e. 平衡常数和温度的关系——Van't Hoff方程	166
12f. 从反应热和反应熵与温度的关系计算 K	172
13. 平衡移动和平衡转变	173
13a. 化学亲和力和反应的标准自由能变化	178
13b. 各种因素对平衡的影响——Le-Chatelier 原理	180
13c. 理想气体反应的平衡点的计算	182
13d. 高压下平衡的计算	183
13e. 溶液中平衡的计算	191
13f. 复杂反应体系中平衡的计算	194
14. 冶金问题的热力学处理举例	199
*14a. 硅热法还原铁	199
*14b. 用生石灰炉外脱硫	201
*14c. 用锰脱氧	201
*14d. 用化学平衡测定活度	204
*14e. 用碳还原氧化锌	206

附 录

I、原子量表	212
II、基本常数	213
III、热力学函数	214
IV、常用对数表	237

第一章 物理化学体系概論

1. 基本概念

1a. 体系及其分类

体系是客觀世界中某一部分事物，被我們想象地用数学面把它和其他事物区分开来，做为研究的对象。体系以外和它直接或间接發生相互作用的其他事物概称环境。体系和环境的划分并无什么特定原則而完全取决于問題的性質和討論上的方便；不过除在微觀世界的討論中可以选取为数不多的质点(分子、原子或其他基本粒子)作为体系以外，一般体系、特别是用宏观方法处理的体系，总是拥有大量的分子或原子(例如取 1 克分子，其中包含 6.023×10^{23} 个分子)。

体系与环境間的相互作用不外是能量的傳遞和物質的交流^①。我們將既有能量傳遞又有物質交流的体系称为开放系，仅有能量傳遞而无物質交流的体系称为閉合系，既无能量又无物質傳遞的体系称为孤立系。当然絕對的孤立系是沒有的，因为事实上只能使体系受环境的影响較小而不能完全隔絕；不过当这种影响已降低到极不重要的位置时，我們便可相对地說該体系是孤立系。物理化学中主要研究閉合系，所以今后除特別指明外，所謂体系都是指閉合系。

按照体系內所包含相数的多寡可分体系为单相系(或均匀系)和复相系(或不均匀系)，前者系內只包含一个相，后者包含多个相。所謂相可以理解为：有相同的物理性質和化学性質的宏观均匀部分^②。所以复相系的特征是：系內有多种在性質上互有区别的均匀部分存在，各部分之間被一些明显的界面所隔开，且可用机械方法使它們互相分离。必須注意，一种

① 我們不致忘质量和能量的联系，这里所謂物质均指有靜止质量者。

② 在无外力場(重力場、电磁場等)存在时，相的这个定义是足够充分的。它的更一般的定义应是体系內这样一种独立部分，其中各区域的性質或是完全相同，或是若有不同也是連續改变。例如一瓶气体，尽管由于重力場的作用使其密度随高度而变，但此种变化是連續的，所以仍是一相。

物質可以因物理状态不同而形成几种不同的純粹相；（如水、冰、水蒸气是因聚集状态不同而形成三相，石墨、金剛石是因晶型不同而呈兩相。）不同的諸物質也可构成单一的混合相（如气体混合物、溶液、固溶体等）。其次要注意相数不同于聚集态的数目。气体一般是能以任何比例相互混合，所以总只有一个气相。至于几种液体或固体混合后，則視其相互溶解与否，或为单相（如水-酒精溶液、銅-鋅固溶体），或为复相（如水和油的油液、鉍和錫的共晶体等都是双相系）。此外还得注意虽然相是均匀的、但并不一定是連續的，它可能是分散成許多晶粒或液滴。例如油分散在水中，可能是水为連續相，油呈不連續相。

按照体系内所包含組元（或組分）数的多寡又可分体系为单元系和多元系。所謂組元数暫可理解是体系内能独立存在的物質的种数（以后再給出它的精确定义）。例如冰、水、水蒸气組成单元三相系；食盐水溶液中尽管除 H_2O 外还有 H^+ 、 OH^- 、 Na^+ 、 Cl^- 等离子，但能离开体系独立存在的只有水和食盐，所以它是二元单相系。

1b. 体系的状态及其宏观描写

一个宏观尺度的体系总表現有多种可加以观测的宏观性質，如温度、压力、体积、密度、粘度、介电常数、磁化率、折射率等。体系的宏观状态（以后簡称状态）就是由这些性質的总和来决定，即体系的一組性質决定体系的一个状态。

經驗指出，在指定的状态下，体系的諸性質中能独立变化的总只有为数不多的几个。所以对化学成分和物理状态都被确定的体系，为規定它的状态，只須指定它的能独立变动的几个性質，而毋需将其所有的性質一一指出。例如对于指定了化学成分的气体，在通常情況下，只要指定它的温度和压力，則其体积、密度、介电常数……等性質便都隨之而定，因而該气体的状态便被完全确定，或者是指定了該气体的温度和体积，則其压力、粘度等性質也就不能随意变化，該气体的状态也就得到完全确定。所以若把体系的諸宏观性質看作是規定体系状态的参变数，則上述討論可以总结为：体系的状态是用指定它的化学成分、物理状态和独立变数的方法来規定。上述結論是对单相系而言的。对于复相系，它的状态就是用規定各相的状态的办法来确定。

一个体系的独立变数的数目究竟是多少，只能由实验确定而且往往隨体系的个性及实验条件等而变。例如对于純粹的气体、液体或各向同性的

固体，独立变数通常是2，对于混合相（如气体混合物、溶液或固溶体）更該加入浓度变数，若考虑外界力場（重力場、电磁場等）的影响，又当增加場强这类变数，对于高度分散的体系，还应该考虑表面的大小等。

至于在規定体系的状态时，究竟选用那些性質作为独立变量，那倒是可以完全任意的，不过以后也会看到，若独立变数选择得适当，对問題的处理常能带来不少方便。

1c. 过程及其記述

体系在定态时，它的化学成分、物理状态和所有的宏观性質均有定值。它們之中若有一种或多种發生了改变，体系的状态便有了变化。我們把变化以前的状态称为始态，变化以后的状态称为終态，而把体系由始态向終态的过渡称为态变化或过程。显然过程可以是不涉及改变体系的化学成分和物理状态的简单变化[例如仅是改变体系的温度或(和)压力]，也可以是相变化（物理状态的改变，如熔化、升华、蒸發等物質聚集态的改变或晶型转变等）或化学反应（化学成分的改变）。

由于下面即将談到的（§ 1.1e）、态变化中体系諸热力学性質的改变与变化的路綫无关这一事实，使我們有可能使用只記出始态和終态的办法来記述过程，而无庸詳細說明变化的中間途徑。下面是几类过程記述的例：

(α) 简单变化: $\text{H}_2\text{O}(l, 1\text{atm}, 25^\circ\text{C}) = \text{H}_2\text{O}(l, 1\text{atm}, 100^\circ\text{C})$ 。

(β) 相变化: $\text{H}_2\text{O}(l, 1\text{atm}, 100^\circ\text{C}) = \text{H}_2\text{O}(g, 1\text{atm}, 100^\circ\text{C})$ 。

(γ) 化学反应: $\text{C}(s, \text{石墨}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{CO}_2(g); (p=1\text{atm}, t=25^\circ\text{C})$ 。

式中諸物質的量均以克分子为单位，符号 atm 是大气压的縮写。s、l、g 分别表示固体、液体和气体，若固体有几种晶型，則应指明是何种晶型参与变化。如(γ)式中的碳系指石墨而非金剛石。若过程前后温压不变則可将它們記于方程式的后面以簡化記載。例如(γ)表明始态是 1 克分子石墨(12.0 克)和 1/2 克分子氧气(16.0 克)，終态是 1 克分子一氧化碳气(28.0 克)。过程前后的温度、压力都分别是 25°C 和 1 大气压。

值得注意的是相变化和化学反应常在等温等压下討論，这是为了使其中不包括简单变化而突出相变化和化学反应本身的特点。即使相变化或化学应不是等温等压地發生，我們也可以把它分解为等温等压的步骤和另一些反简单变化之和。例如态变化

(δ) $\text{H}_2\text{O}(l, 25^\circ\text{C}, 1\text{atm}) = \text{H}_2\text{O}(g, 100^\circ\text{C}, 1\text{atm})$

可以分解成(α)和(β)兩步之和。

1d. 平衡

一个体系,或因外界的影响、或因其內在的原因而使它的諸宏观性質不断地随時間而变。这类体系我們說它是处在非平衡态。若在指定的外界条件下,体系的一切宏观性質均不随時間而变,我們便說該体系是处于平衡。显然这里所說的平衡和力学上的平衡有所不同。后者只要求單純的靜止,前者不仅要靜止,而且要可能观察到的——一切宏观性質都不随時間而变。

从微觀看来,体系到达平衡也并非分子运动陷于停止,而只是运动的統計平均值不随時間而变。例如平衡时气体的溫度、压力有定值,是因为分子的运动速度获得稳定的統計分布。化学反应到达平衡时諸物質的濃度所以能保持恆定,是因为正向反应速度和逆向反应速度相等。所以物理化学中的平衡在微觀上是动态平衡。

另一个重要之点是:这里所謂的平衡也是个相对的概念。例如对氢和氧的气体混合物,即使它具有均匀的溫度、压力和濃度,满足了所謂热平衡、力学平衡和扩散平衡等条件,但它对氢氧化合成水的化学反应而言可能未达平衡,因而体系的組成仍可能随時間而变,即使对这个化学反应已經到达平衡,但对其他可能的反应(例如氢、氧分解为原子的反应)或核反应,仍可能未达平衡。所以絕对的平衡是沒有的。不过若在通常溫度且无催化剂存在时,化学反应和核蜕变的速度是如此緩慢,以致体系的性質随時間的改变小到实验仪器的观测本領以外,則上述体系便可相对地认为是处于平衡。这在理論上就相当于对体系加上了一些不能發生化学反应或核蜕变的限制①。

体系能处于暫时的、相对的平衡态这一可能性在自然科学的研究中起着非常重要的作用。事实上物理化学中所指的体系部是指滿足热平衡、力学平衡和扩散平衡的所謂内平衡体系(各相有均匀的溫度、压力和濃度)也正是在研究这类部分的平衡体系的基础上揭露出各种物理化学过程的規律。

① 有些人傾向于认为热力学只能用于完全平衡的体系,固执这种見解显然是不恰当的。倘若物质的稳定性是指当每种可能的化学反应都进行得相当快时它仍能存在为純粹状态的話,那末在这种意义上有机化合物中就只有很少几种是稳定的了。如果再考虑到核反应的存在,則我們甚至可以說,这种观点将使热力学应用于一般的物理化学体系成为完全不可能。

以上討論論證了辯證唯物主義的一個基本原理：運動是物質的不可分割的永恆屬性，而平衡只是一個相對的概念，它只能暫時地存在於個別的物質客體和個別的運動形式之中。相對的平衡保證了物質的相對不變性和過程的相對穩定性，但此種平衡的後面卻又隱藏着永不停息的運動、變化和自我更新。這也正是毛主席所說的：“一切過程的常住性是相對的，但是一種過程轉化為他種過程的這種變動性則是絕對的”^①。

1e. 熱力學性質

我們所觀察的體系的性質是宏觀量，它是微觀量的統計平均值。例如溫度是分子的平均動能的平均量度，壓力是分子的動量變化率的統計貢獻等。

宏觀性質可以分為二類。一類是外延性質或容量性質，它有加和性，即體系的某性質的總值等於它的各部分的該性質之和，如質量、容積等。另一類是稱為內定性質或強度性質，它在體系的任一點都有充分確定的數值，與體系的尺寸無關，如溫度、壓力、密度等。兩個外延性質相除後所得的比量是內定性質。例如質量和容積之商——密度、或容積和克分子數之商——克分子容積等均是內定性質。

既然在指定的狀態下，體系的諸宏觀性質均各有定值。故性質必然是體系狀態的單值函數，（簡稱狀態函數）即

$$\Phi = \Phi(\text{狀態}) \quad (1.1)$$

這是宏觀性質的最重要特徵。由此特徵可作出如下兩個推論：

(i) 當體系由始態 A 變到終態 B 時，不管變化的路綫如何，體系某性質的改變 $\Delta\Phi$ （通常是以增量形式表示）必等於該性質在終態時的數值 Φ_B 和在始態時的數值 Φ_A 之差，

$$\Delta\Phi_{A \rightarrow B} = \Phi_B - \Phi_A \quad (1.2)$$

即體系性質的改變與過程的路綫無關，而僅決定於過程的始態和終態。

(ii) 若體系由某態出發經歷一系列變化後，仍返回原態（即體系完成一循環過程），體系的所有性質必都恢復到原先的數值，即循環過程中體系諸性質的變化是零。

若將無限小過程中性質 Φ 的無限小改變記為 $d\Phi$ ，則上述兩個推論分別獲得如下的數學表示：

^① 毛澤東選集：二卷，798 頁，1952 年一版。

(i) $d\Phi$ 的綫积分与路綫(設沿 α, β 兩条路綫求积)无关, 而仅决定始終兩态。

$$\int_{\alpha}^B d\Phi = \int_A^B d\Phi = \Phi_B - \Phi_A = \Delta\Phi_{A \rightarrow B} \quad (1.3)$$

(ii) $d\Phi$ 的任意环状綫积分为零。

$$\oint d\Phi = 0 \quad (1.4)$$

数学上可以証明方程式(1.3)、(1.4)、以及 $d\Phi$ 是完整微全(或全微分)三者是完全等价的。它們都是 Φ 为态函数的必要而充分的数学条件。

1f. 状态方程

定态下, 体系的諸宏观性質中只有少数几个是独立的, 任何其他的性質都可表为这些独立的性質的函数。在限于討論只有两个独立变量的純粹的气体、液体或各向同性的固体的情形下, 有三个重要的基本变量是温度 T 、压力 P 和体积 V 。此三者中任何一个都可表为其他两个的函数:

$$V = f(T, p)$$

$$\text{或} \quad F(T, p, V) = 0 \quad (1.5)$$

我們特称此函数为状态方程。

知道了一种物質的状态方程, 即可借宏观理論推定它的多种平衡性質。但一种物質的状态方程的具体形式都是与物質的本性有关, 它只能依靠实验决定, 或借微观理論导出, 仅用热力学理論是得不出結果的。以后会看到低密度气体的状态方程一般较为简单, 但对高密度气体、液体及固体, 因其分子間相互作用的复杂性, 它們的状态方程的具体形式都很难甚至不能用简单函数表达。所以在許多場合下, 我們往往只将实验測得的 $p-V-T$ 数据作图或列表而不用方程式表达它們三者間的联系。有时、特别是对于液体或固体、常常改用下面一些易于实验測定的偏导数替代状态方程以描写物質的 $p-V-T$ 三性質間的联系

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.6)$$

$$\beta \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1.7)$$

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (1.8)$$

α 、 β 和 κ 分別称为膨脹系数、压力系数和压缩系数。这些系数一般并非

常数是温度、压力的函数。但定态下，此三系数中只有两个是独立的。它们之间的关系不难导出如下：对(1.5)式求全微分

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

若体积不变，则 $dV=0$ 而有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \quad (1.9)$$

由此得

$$\frac{\beta \kappa}{\alpha} = \frac{1}{p} \quad (1.10)$$

1g. 一些重要的宏观量及其单位

(1) 温度：是用来量度物体冷热程度的量，平衡时体系内各部分的温度应该相同（热平衡条件），且应等于外界温度。常用的温标有下列三种：

摄氏温标($^{\circ}\text{C}$)：以1大气压下为空气所饱和的水的冰点为 0°C ，1大气压下水的沸点为 100°C 。

绝对温标($^{\circ}\text{K}$)：定义是

$$^{\circ}\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.16 \quad (1.11)$$

华氏温标($^{\circ}\text{F}$)：分别取水的冰点和沸点(条件如上)为 32°F 和 212°F ，它和摄氏温标间的关系是

$$^{\circ}\text{F} = ^{\circ}\text{C} \times 1.8 + 32 \quad (1.12)$$

本书中用 T 表示绝对温标， t 表示摄氏温标。

(2) 压力：是作用于物体单位面积上的正交力。平衡时，系内各部分的压力应该相同（力学平衡条件），且应等于外界压力。在 C. G. S. 制中压力的单位是达因/厘米²（1达因/厘米²也称为1微巴， 10^6 微巴=1巴）。工程上常用千克/厘米²或工程气压。物理化学中常用厘米汞（或毫米汞，1厘米汞=10毫米汞）或标准大气压（简称大气压）1厘米汞的定义是：在标准重力场下($g=980.665$ 达因/秒²)1厘米密度为13.5951克/厘米³（极其接近于 0°C 时汞的密度）的汞柱所产生的压力。

$$1 \text{ 厘米汞} = 13.5951 \times 980.665 = 13332.24 \text{ 达因/厘米}^2$$

76厘米汞（或760毫米汞）被称为1大气压。

$$1 \text{ 大气压} = 76 \text{ 厘米汞} = 1013250 \text{ 达因/厘米}^2$$

今后用缩写 atm 表示大气压，mm.Hg 表示毫米汞。下表是各压力单位的

换算表。

表 1.1 各种压力单位的换算因子

单 位 → ↓	达因/厘米 ²	大 气 压	千克/厘米 ²	毫 米 汞
1 达因/厘米 ² =	1	0.9869233×10^{-6}	1.0197162×10^{-8}	7.500617×10^{-4}
1 大气压 =	1,013,250	1	1.0332275	760
1 千克/厘米 ² =	980,665	0.9678411	1	735.5592
1 毫米汞 =	1,333.2237	1.3157895×10^{-3}	1.3595098×10^{-3}	1

(3) 体积: C. G. S. 制中是以立方厘米 (或称 c. c.) 为单位, 但物理化学中常用升或毫升。立方厘米是长度诱导单位, 升或毫升是质量诱导单位。升的定义是质量为 1 千克的有最大密度 (3.98°C) 的纯水在 1 大气压下所佔的容积。1 升的千分之一称 1 毫升, 它和立方厘米间的关系为

$$1 \text{ 毫升} = 1.000028 \pm 0.000004 \text{ 厘米}^3$$

即两者间仅相差十万分之三, 故一般可略去此种相差而将毫升和厘米³ 看为等同。

(4) 能量: 是物质运动的量度。C. G. S. 制中用尔格 (达因 × 厘米), 实用上用焦耳 (1 焦耳 = 10⁷ 尔格) 和千克-米 (或公斤-公尺), 但物理化学中常用 (热化学) 卡, 定义是

$$1 \text{ 卡} = 4.1840 \text{ 焦耳} = 4.1840 \times 10^7 \text{ 尔格}$$

因 pV 量纲也是能量, 故又可用大气压-升, 或大气压-毫升的单位, 因

$$1 \text{ 大气压} - \text{升} = 1000.028 (\text{厘米}^3) \times 1,013,250 (\text{达因}) \\ = 1.013 \times 10^9 \text{ 尔格}$$

$$\text{故} \quad 1 \text{ 卡} = \frac{4.1840 \times 10^7}{1.013 \times 10^9} = 0.04129 \text{ 大气压} - \text{升}$$

諸能量单位间的换算可按下表进行。

表 1.2 各种能量单位间的换算因子

单 位 → ↓	卡	焦 耳	升-大气压	千克-米
1 卡 =	1	4.184	0.04129	0.4264
1 焦耳 =	0.2390	1	9.869	0.10198
1 升-大气压 =	24.213	101.3	1	10.335
1 千克-米 =	2.3425	9.806	9.878×10^{-2}	1

(5) 质量: C. G. S. 制中用克表示, 但物理化学中宁愿用克分子。克分子数 n 和克数 m 的关系为

$$n = \frac{m}{M} \quad (1.13)$$

其中 M 是克分子量。对一些单原子分子的体系(如惰性气体和金属蒸气等), 克分子数就是克原子数。对一些分子概念不够明确的单质(如液态或固态金属)则用克原子数替代克分子数(此时 M 就是克原子量)。1 克分(原)子任何物质中所包含的分(原)子数均为定值, 此值称 Avogadro 数。

$$N = 6.023 \times 10^{23}$$

这就是在讨论与分(原)子数的多少有关的问题时, 用克分(原)子量度质量比用克来量度要优越些的原因。

2. 纯 粹 相

2a. 理想气体

理想气体的宏观定义是遵守下述状态方程的气体

$$pV = \frac{m}{M} RT = nRT \quad (2.1)$$

其中 V 是 n 克分子气体所占的体积, p 是压力, T 是绝对温度, R 是个普适常数称为(克分子)气体常数。这个状态方程是结合以下三个低密度气体的经验定律得到的: Boyle 定律, Charles 或 Gay-Lussac 定律和 Avogadro 定律。结合方法如下:

考虑一定量的纯气体, 在等温下据 Boyle 定律有

$$pV = C$$