

物理化学与金属提取

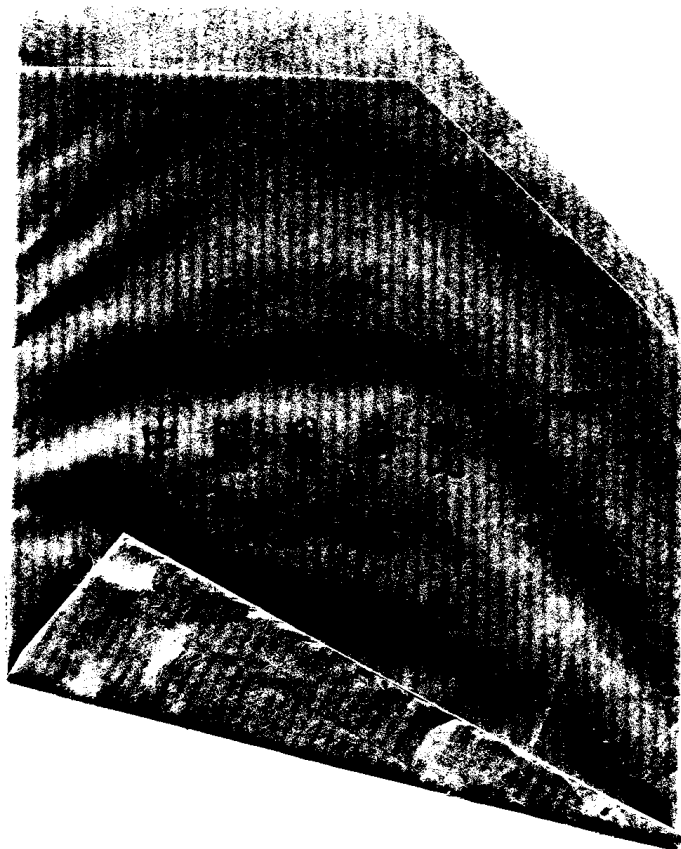
D. W. 荷浦金斯 著

柯家駿 楊若薰 譯

許志宏 潘慧珍 校

申葆誠 重校

科学出版社



物理化學與金屬提取

D. W. 荷浦金斯著

柯家駿等譯

*

科學出版社出版 (北京朝陽門大街 117 號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 號

中國科學院上海分院印刷廠印刷 新華書店總經售

*

1958 年 9 月第 一 版 書號: 1358 字數: 170,000

1958 年 9 月第一次印刷 開本: 850×1168 1/32

(滬) 0001—2,984 印張: 6 3/8 插頁: 1

定價: (10) 1.30 元

PHYSICAL CHEMISTRY
AND
METAL EXTRACTION
J. GARNET MILLER LTD

內 容 簡 介

本書主要是應用物理化學的理論來研究金屬提取過程，特別是關於金屬化合物、爐渣和金屬之間反應的問題。本書分上下兩篇：第一篇是理論部分，論述物理化學的基本原理、熱力學各定律、各熱力學函數相互之間的關係以及它們的實驗推導；第二篇是應用部分，分別討論將物理化學理論應用於金屬提取的實用上，其中包括焙燒、還原與氧化、爐渣以及高爐煉鐵和豎罐煉鋅。

本書可供冶金和化學方面的科學工作者大專院校教師、研究生、學生以及工程技術人員參考。

21-20/08

序 言*

藉助於應用熱力學理論到金屬提取和精煉過程，已經完成了許多工作，從而使進一步了解已建立的技術有了相當大程度的進展，但對於普通的金屬生產方法，則僅有一點直接的效果。在採用新方法的一些例子中，一般都是由於應用了改善操作條件的控制方法的結果。對於某些稀有金屬，已有的進展應直接歸功於理論的應用，但通常還需有這樣的一些因素，如昂貴價值或人為需要等等，由於這些原因才允許發展一些罕見而精確的操作條件之設施和控制方法。理論也許會定出一種界限，在該界限內，一個反應於完全確定的條件下將向所需要的方向進行，但只有當溫度和壓力能控制在所希望的精確度之內，並能預測在種種不同條件下存在的反應物之間反應的進行情況時，才會對實踐起作用。例如，除了簡單溶液以外，我們對於任何物質中反應物行為的了解都還是非常不夠的。

高爐煉鐵過程就是一個例子，以現有的知識水平要對該過程進行詳細的探討是不可能的。高爐中的某些過程即是用相當粗略的方法進行控制的例證。這與彼琴(Pidgeon)法製鎂和蒙德(Mond)法提取鎳可能有的操作高精確度恰成對比。在理論能有效地單獨應用於發展新技術之前，金屬提取和精煉過程的每一方面都需要進行巨大的試驗工作，但在指出對實驗可能是有益的範圍上，以及指出那些最重要的影響生產的操作變數上，理論價值是不可懷疑的。

本書是供學提取冶金的學生，應用物理化學來研究金屬化合物、渣和金屬之間反應方面的研究工作者，以及掌握或發展提取方法的技術人員所用。理論部分是特別爲了學生們和工程技術人員們的需要而寫的，他們除了熱力學在冶金過程中應用的最新進展以外，在這以前的訓練可能都已完備了。在這一部分中，還有熱力學理論發展的簡明評述，並附上直到最近在該領域內的大多數已發表的研究工

* 原序後面有誌謝部分。從略——譯者。

作的有關文獻目錄，這是提供給研究工作者的。開始部分對最基本定義是經過考慮的，當將其應用來研究主要的熱力學函數和它們相互之間的關係以及它們的實驗推導時，可以簡化數學的處理。因為此書的主要目的是說明如何將理論應用於實際，故為導出本書理論部分所選用的方法着重在簡單平易，而不着重嚴格依據最新觀點（例如循環過程）。當需要最近的資料或某章節中需要更詳細的處理方法時，可參閱在參考文獻中所列的較近代之研究工作。

第二部分的五章是討論將理論應用於實踐。其中三章是關於能够在普遍條件下利用的操作技術，其餘兩章則是特殊的操作——高爐煉鐵和豎罐煉鋅。後者是選作為金屬提取過程的兩大方面的代表——豎爐熔煉和蒸餾。

附添的補充文獻目錄，為的是附上原始研究工作的最新成果，以引起讀者們的注意和補償由於出版的延擱。

D. W. 荷浦金斯 (Hopkins)

1953 年 10 月

76.168
516
02

2623062

目 錄

第一篇 理論

序言.....	i
第一章 理論 I.....	1
1. 引言.....	1
2. 單位及其推導, 定義.....	2
3. 化學和物理定律.....	11
4. 數學關係.....	14
第二章 理論 II.....	17
1. 熱力學第一定律.....	17
2. 熱焓.....	17
3. U 和 H 隨 T 的變化.....	18
4. 理想氣體的狀態方程.....	18
5. 理想氣體 C_v 與 C_p 的關係.....	19
6. 狀態變化、溶解和壓力變化的熱效應.....	20
7. 化學變化的熱效應.....	23
8. 熱力學第二定律.....	26
9. 第二定律的表述.....	26
10. 卡諾循環.....	27
11. 卡諾原理.....	29
12. 熵.....	29
13. 理想氣體的熵.....	31
14. 混合時的熵.....	32
15. 熵和相變.....	32
16. 克勞修斯-克拉珀龍方程.....	32
17. 以 P, V, T 表示熵、內能和焓的變化.....	34
第三章 理論 III.....	37
1. 功函數.....	37
2. 自由能.....	37

3. 吉布斯-亥姆霍茲方程	38
4. ΔG , ΔH 隨 T 的變化	39
5. 逸度	41
6. 溫度和壓力對於逸度和自由能的影響	42
7. 成分的影響	43
8. 活度	44
9. 理想溶液中的活度	45
10. 非理想溶液中的活度	45
11. 活度係數	46
12. 強電解質	47
13. 活度的測定	47
第四章 理論 IV	51
1. 標準自由能變化	51
2. 活度商和平衡常數	52
3. ΔG 和 K 隨溫度的變化	52
4. ΔG 和 K 隨壓力的變化	54
5. 第三定律和熵的絕對值	55
6. 熵的熱測量	57
7. 測定熵的近似方法	59
8. 求 K 及 ΔG° 的奈恩斯特近似法	60
9. 從 ΔH 和 ΔS 求 ΔG°	61
10. 從伽伐尼電池的電動勢測定自由能	62
11. 標準電極電勢	63
12. 由測定溶解度求 ΔG°	65
13. ΔG° 值的意義	65
14. 熵的光譜測定法	67
15. ΔG° 和 K 的光譜測定法	69

第二篇 應用

第五章 焙燒	73
1. 焙燒和燒結	73
2. 焙燒反應	75
3. 焙燒反應的最低溫度	76

4. 化合物離解和氧化的自由能	78
5. 富氧	84
6. 揮發焙燒	86
第六章 還原與氧化	90
1. 引言	90
2. 化合物的穩定性	90
3. 自由能圖	93
4. 化合物的還原	103
5. 用碳還原氧化物	105
6. 用選擇氧化法精煉	109
7. 脫氧	112
8. 鐵液中的活度	114
第七章 爐渣	123
1. 概論	123
2. 還原過程渣	123
3. 精煉渣	124
4. 爐渣特性	126
5. 爐渣成分	126
6. 爐渣結構	127
7. 渣液的構造	132
8. 爐渣-金屬反應	134
第八章 高爐煉鐵	139
1. 概論	139
2. 碳的燃燒	142
3. 逆流過程	144
4. 鐵的滲碳, MnO 、 SiO_2 和 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 的還原	147
5. 硫	149
6. 碳酸鈣的分解	150
7. 爐渣反應	151
8. 用高爐渣脫硫	153
9. 自由能計算	158
第九章 鋅的蒸餾	164
1. 引言	164

2. 焙燒.....	164
3. 氧化鋅的還原.....	165
4. 還原的最低溫度.....	166
5. 液體鋅的產生.....	171
6. 蒸餾罐中熱的需要量.....	174
7. 鋅蒸氣的冷凝.....	175
8. 蒸餾罐氣體的成分.....	176
9. 煉鋅鼓風爐.....	178
補充文獻目錄.....	183
人名對照表.....	196

第一篇 理 論

第一章 理 論 I

1. 引言 提煉冶金學是依靠操作者技巧成為經驗性的工藝再發展而成的一門精確的科學，依賴於特定與可控條件的維持。這主要是利用了兩大類科學知識的結果。其中第一類是我們能高度精確地確定、測量和控制反應物料底物理和化學特性，從而能將給料的重、體積、溫度、壓力和組成等在長時期中保持於所需限度以內；第二類——熱力學之應用於提煉過程，它離開了第一類是不可能的，但是它本身在過程的改進方面具有更重大的意義。化學反應能量基本知識的使用範圍和效果是很不一樣的，這主要是由於設計工業規模用的設備受到限制的結果；其次，是因為缺乏可靠的數據。最近幾年，在預示反應可能進行的條件方面，已經獲得了引人注目的成就，並且已經很有成效地促進了比較希有的金屬的生產。雖然基本理論已建立了很長時間，可是僅僅在最近幾年，高溫時反應物和生成物的熱容量以及反應熱才有足夠的可靠數據可以應用。路易斯(Lewis)和蘭多耳(Randall)^{[1]*}，凱萊(Kelley)^[2]，皮超斯基(Bichowsky)及洛西尼(Rossini)^[3,4]的工作是基本知識的主要依據；而許多個別的研究和專門的文章，如齊普曼(Chipman)^[5]，湯普生(de K. Thompson)^[6]和伊林漢(Ellingham)^[7]則提供了應用的實例。

這本書分為兩部分：第一部分是理論概述和若干重要關係的推導；第二部分則簡要地說明它們在冶金上的應用。需要特別強調的是：用純熱力學計算以決定反應速度是不可能的，這正好像汽車的馬力並不能指示它穿過某個熱鬧城市的速度。引起反應進行的推動力和反應系統的最終狀態可以被計算得很精確，但是用我們現有的反應動力學的知識還不可能預測該系統到達最終狀態的阻力。僅在

* []內數碼表示本章末的參考文獻。

無限長時間以後方可達到平衡的條件顯然是沒有實用意義的。相反地，對於生產系統，主要應考慮避免平衡和抑制逆反應，在平衡時各物質的濃度還不如那些可以使反應能以適當速度向所希望的方向進行的濃度來得重要。這種系統往往無例外地在平衡中含有任何一個產物的不成比例的濃度(disproportionate concentration)。爲防止此種情況，可用物理的(如在氣體情況下)或化學的(如造渣過程中的反應)排除方法。例如，加熱硫酸鐵至 500°C ，只要經常除去所生成的 SO_2 及 SO_3 ，就可不斷產生氧化鐵。在轉爐吹煉冰銅的過程中從 FeS 氧化而得的 FeO 則依靠它和渣中的氧化硅化合而除去。

2. 單位及其推導。定義 系統中組成的物理和化學性質必須用方便和明確的術語來表達，這就必須作出熱、功和功率的定量的定義。常用的系統有兩種——厘米、克、 $^{\circ}\text{C}$ ，即公制系統，和呎、磅、 $^{\circ}\text{F}$ ，即英制系統，它們都用秒作爲時間的單位。兩種系統間及英制本身的關係是相當複雜的，故實用上所有的計算都使用公制系統。

質量 公制的質量單位是克，但它太小了，爲了方便起見常採用千克，等於 1000 克，或者用公噸，等於 1000 千克。在化學計算中也常用克或千克分子量來運算。英制單位是磅，等於 453.6 克，但當處理大量物料時就選用短噸，等於 2000 磅，或長噸，等於 2240 磅。

體積 最初公制的體積單位是升，其定義爲 4°C 時一千克水的體積，但是厘米³和米³也用作體積單位，它取決於長度的測量而不是重量，這樣就有兩個不同的系統。因爲一毫升等於 $\frac{1.000028}{1}$ 厘米³，在許多場合下把一米³當作 1000 升來代替 999.972 升是足夠精確的。在英制單位裏一呎³等於 23.316 升，但液體可以用加侖來衡量，這裏一加侖是在 62°F 時 10 磅水的體積等於 0.16054 呎³。用美國數據來計算時必須注意到 U. S. 加侖是 8.34 磅水的體積等於 0.1337 呎³。

溫度 一個物體的溫度或熱位是這樣定義的：熱量從一個具有較高溫度的物體流向較低溫度的物體。定量溫標的規定依賴於任意選擇的兩個天然固定點，將該兩點間的間隔分成若干溫標間隔，稱

之爲度。真實溫標的刻劃是在該兩定點間測量某種對溫度敏感性質，如電阻或體積等。攝氏溫標是取在一大氣壓下冰和水成平衡時作爲低的一個定點，而取水和蒸汽成平衡時作爲高的一個定點。高點和低點之間的間隔分成 100 度，溫度的真正的值寫成 $t^{\circ}\text{C}$ 。假如 A_0, A_{100}, A_t 是在固定點和未知溫度 $t^{\circ}\text{C}$ 所測得的某種性質的值，則

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{100(A_t - A_0)}{A_{100} - A_0}. \quad (1)$$

華氏溫標也採用相同的固定點，但是把兩點的間隔分成 180 度，而零度却在冰點以下 32 度。

如此測量而導出的溫標並沒有向我們指示出絕對零點，同時如果沒有更多的關於這一可測性質在超出原來溫度範圍以外時的變化情況的知識，就不可能使用外推法。低壓的氣體已經被發現爲最適合的測溫流體，可用以測量很廣範圍內的溫度。從 0°C 和 100°C 的體積測量^[8]，發現在這些溫度“永久”氣體體積之比是一常數。

$$\frac{V_{100} - V_0}{100V_0} = 366.08 \times 10^{-5}. \quad (2)$$

假設氣體的行爲是理想的，當體積等於零時就達到溫度的絕對零點。按照這個，絕對零度將出現在冰點以下的 273.16°C 。在華氏溫標裏，這個值是在零度以下 459.7°F ，或者在冰點以下 491.7°F 。不利用某一種個別物質的性質，而從第二定律計算出來的熱力學絕對零度與這個值非常符合。基於絕對零度的溫標，稱爲開爾文(Kelvin)溫標，寫成 $^{\circ}\text{K}$ 或 $^{\circ}\text{Abs}$ 。因爲氣體溫度計在普通運用上有某些缺點，許多適用於各種溫度範圍而有着一定精確度的方法就被設計了出來。固體和液體的熱電、電阻、容積靈敏性和輻射等性質已被利用來表達從

表 1^[9]

液體氧和它的蒸汽的平衡點	-182.97°C
冰和水的平衡點(冰點)	0.000°C
水和蒸汽的平衡點(沸點)	100.000°C
液體硫和它的蒸汽的平衡點	444.600°C
液體銀和固體銀的平衡點	960.8°C
液體金和固體金的平衡點	1063°C

(壓力爲 1 大氣壓 = 1,013,250 達因/厘米²)

絕對零度到 3500°C 的溫度標,但在 2000°C 以上精確度就降低。所有這些儀器是參照表 1 所列固定點而使之標準化的。

壓力 測量壓力的單位是標準大氣壓,它的定義是:在緯度 45° , $g = 980.16$ 厘米/秒²處,溫度為 0°C 時,具有比重 13.59504、橫斷面為 1 厘米²、高 760 毫米汞柱的重量,在絕對 *c. g. s.* (單位)制中等於 1.01325×10^6 達因/厘米²。用磅/吋²,或千克/厘米²來表示壓力時,與標準大氣壓的關係如下:

$$1 \text{ 大氣壓} = 14.696 \text{ 磅/吋}^2 = 1.0333 \text{ 千克/厘米}^2,$$

這略大於通用的大氣壓。故必須將所得的表壓加上此數值才能獲得絕對數字。如壓力少於 1 大氣壓,可以用真空所支持的水銀柱高來表示,它即等於大氣壓力與剩餘壓力之差,當剩餘壓力極小,在 1 毫米汞柱以下時,其值即用微米(10^{-4} 厘米),或毫微米(10^{-7} 厘米)來表示。大多數氣體提取過程是在大氣壓力或在低於大氣壓力下進行的,並且溫度又高到可以把所涉及的氣體當作理想氣體來處理,因此 $PV = RT$ 。

熱量 熱量的公制單位克-卡的較早定義為使 1 克水從 15°C 升高到 16°C 所需的熱量,現已用 1 克-卡等於 1/860 瓦特-小時或 4.1847 國際焦耳*來代替。這就消除了由於在不同溫度水的熱容量不同所引起的困難,並免掉由於更精確的測量現有的值還可能需要重新下定義的麻煩。在大多數計算裏,千克卡是最方便的單位,千克卡寫成大卡,1 千卡 = 1000 卡。英制熱單位是使一磅水由 1°F 升高到 60°F 所需要的熱量,等於 252 卡。(1 攝氏熱單位 = 453.6 卡。)燃料氣體的卡值有時候引用英國煤氣熱量單位/1000 呎³, 1 英國煤氣熱量單位(therm) = 100,000 英制熱單位(B. Th. U.)。

比熱 物質的比熱 c 是在特定溫度下使單位質量升高 1°C 所需的熱量。故質量為 m 克的物體的熱容量是 mc 卡/ $^{\circ}\text{C}$,而在熱力學計算中最常用的 m 值是克分子量 M 。乘積 Mc 就是克分子熱容量 C 。物質的比熱,尤其是氣體的,將隨着熱量的傳遞是在定容抑或定壓情況下進行而有所不同,這個原因在以後會解釋。它們的值以不同的

* = 4.1855 絕對焦爾 = 4.1855×10^7 爾格。

下標來表明： C_v 表定容時的比熱，而 C_p 則表示定壓時的比熱。設 m 克物質吸收了 q 卡熱量，而使溫度從 t_1 升高到 t_2 ，則

$$q = cm(t_2 - t_1). \quad (3)$$

此處 c 是在 t_1 和 t_2 之間的平均比熱。對於熱量的無限小增加 δq ，

$$\delta q = cm \delta t \text{ 和 } \delta q / \delta t = cm \quad (4)$$

在 t_1 到 t_2 範圍內

$$q = \int_{t_1}^{t_2} cm \delta t \quad (5)$$

氣體常數 亞佛加德羅 (Avogadro) 定律確定：所有氣體在等溫等壓等容時含有相同的分子數目。一模爾 (mole)* 氣體在 0°C 和 760 毫米汞柱時，所含分子的數目是 6.023×10^{23} 。

氣體常數 R 以能量和溫度的單位來表示^[10]

$R = 8.3144$ 絕對焦耳 $/^\circ\text{C}/$ 克分子 $= 8.3127$ 國際焦耳 $/^\circ\text{C}/$ 克分子 $= 1.98646$ 卡 $/^\circ\text{C}/$ 克分子 $= 1.98646$ 英制熱單位 $/^\circ\text{F}/$ 磅分子 $= 0.082054$ 升·大氣壓 $/^\circ\text{C}/$ 克分子。

固體 在定壓下固體比熱依循杜隆 (Dulong) 和培蒂 (Petit) 的定律，與原子量有關，按柯普 (Kopp) 定律，與分子量有關。根據前一個定律：

$$Ac = 6.2 \text{ 卡}/^\circ\text{C}. \quad (A = \text{克原子量}) \quad (6)$$

而從柯普定律

$$Mc = 6.2 n \text{ 卡}/^\circ\text{C}.$$

$$(M = \text{克分子量, 而 } n = \text{分子中原子的數目.}) \quad (7)$$

波爾茲曼 (Boltzmann) 依據能量均分原理，推導出定容時固體比熱的理論值，等於 $3R$ 卡/克原子量。此值與從杜隆和培蒂的定壓數值計算出的定容值極為符合。

在整個範圍內溫度和比熱之間的關係是不一樣的，一些在常溫時不遵循杜隆-培蒂定律的元素，在較高溫度範圍可能仍然遵循這個定律。在非常低的溫度（接近 0°K ）德拜 (Debye)^[11] 關係式 $C_v = aT^3$ 是最精確的（ a 是常數），而在較高溫度 C_v 逐漸接近 $3R$ 。路易斯

* 模爾是克分子量。

(Lewis)^[12] 和另一些人在 20°C 測定了許多元素的 C_v ，確定所有原子量超過 40 的元素的比熱和原子量的乘積是 5.9 卡/°C。他們還發現一類特別的帶正電的元素，如 Na, K, Cs 和 Mg，在高溫時的 C_v 值比 $3R$ 大得多，對於固體， C_p 和 C_v 之間的關係可用下式表示，最為精確。

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{\beta}, \quad (8)$$

此處

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \beta = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

液體 液體比熱依賴於締合度，在普通情況下，比熱隨溫度而增加，但可能在超過某一溫度後由於締合現象破壞的結果比熱將降低。對於理想溶液，組分的比熱有加和性，但實際上往往發現溶液的比熱低於各組分比熱之和，尤其是在溶質電離時。在許多情況下稀水溶液可當作純溶劑處理。

氣體^[13] 按照動力學理論，氣體吸收了能量，就加劇了分子及其組成原子所具有的各種運動。單原子分子只可能有移動，而雙原子分子却還要加上這一對原子對於與它們的連結軸相垂直的兩個軸的轉動，以及依連結軸方向的振動。更複雜的分子有更多種的振動，其數目取決於分子是綫性或是其他的結構。能量均分原理規定：一個系統的總能量均等地分給各個自由度，後者即是規定總能量時，所需的獨立項的數目。因此，移動能被三個與 x, y, z 軸有關係的項所決定，轉動能被一個與角速度有關係的項所決定，而振動能被兩個項所決定，一個與速度有關係，另一個則與原子位置有關係。除高溫時外，振動自由度的貢獻極小。在定容時單原子理想氣體的總能量很容易計算，它等於 $1.5RT$ 卡/克分子，即每個自由度 $0.5RT$ ，由此，完全激發的轉動應該吸收 $0.5RT$ 卡/克原子的能量，而振動則應吸收 RT 卡/克原子的能量。在最主要的幾類分子中，自由度的分佈歸納如下：

一單原子分子有 3 個移動自由度。

一多原子綫性分子有 3 個移動自由度和 2 個轉動自由度以及

$(3n^* - 5)$ 個振動自由度。

一多原子非綫性分子有 3 個移動自由度, 3 個轉動自由度和 $(3n - 6)$ 個振動自由度。因 $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$, 每個自由度對比熱的貢獻是 $0.5R$ 卡/克分子/ $^{\circ}\text{C}$ 。例如: 一單原子氣體的 C_v 應該是 2.99 卡/克分子/ $^{\circ}\text{C}$, 因為 $C_p - C_v = R$, 所以 C_p 是 4.97 卡/克分子/ $^{\circ}\text{C}$ 。

僅僅利用移動和轉動自由度, 並假定除去溫度很低的情況以外, 分子是完全活潑的, 也就是說真實氣體的行為可以看作與理想氣體一樣, 在這樣條件下計算出來的單原子與多原子分子氣體的值是極小值。當利用通常光譜實驗所得的數據來計算振動的貢獻時, 除非溫度極高, 對於單原子氣體來說偏差是很小的, 在大多數情況下可以忽略。在實用上, 可用下列方程式之一精確地表示出 C_p 與 T 之間的關係, 它們每個都適用於某些特定的氣體組^[2]:

$$\begin{aligned}(1) \quad C_p &= \alpha + \beta T + \gamma T^2, \\(2) \quad C_p &= \alpha + \beta T + \gamma T^{-2}, \\(3) \quad C_p &= \alpha + \beta T + \gamma T^{-\frac{1}{2}}.\end{aligned}\tag{9}$$

理想氣體的比熱是與壓力無關的, 但對真實氣體, p 的變化對於比熱的絕對值和比率 C_p/C_v 都有顯著的影響。比率 C_p/C_v 對理想氣體是常數, 等於 $1 + R/C_v$, 但對於真實氣體, 此比值的範圍在 $1.1-1.66$ 。在普通應用上, 當壓力與常壓差不多的時候, 可以當作常數。在這些情況下, 如果要知道得更精確一些, 下列關係是合適的:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p.\tag{10}$$

當壓力高於約 10 大氣壓時, 最精確的計算就必須引用范德瓦耳斯 (Van der Waals) 或伯特洛 (Berthelot) 狀態方程, 於是 $C_p - C_v$ 等於

$$R + \frac{2aP}{RT^2} \text{ (范德瓦耳斯)}\tag{11}$$

或

$$R + \left(1 + \frac{27PT_c^3}{16P_c T^3}\right) \text{ (伯特洛)}\tag{12}$$

a 是常數, T_c 和 P_c 是臨界溫度和臨界壓力。

* n 是分子中原子的數目。

氣體混合物的比熱可用個別氣體的比熱乘以克分子分數然後相加來表示。

$$C_p = N_A \cdot C_{pA} + N_B \cdot C_{pB} + \dots \quad (13)$$

這樣沒有可察覺的誤差。這裏氣體的比熱是以在標準狀態下卡/升來表示，用 22.415 乘之即可以變成 C_v 或 C_p 。

電的單位 電流的基本單位是：流經一長為一厘米，呈半徑為 1 厘米的圓弧形的導線時，對圓心處一個一靜電單位(e. s. u.)的磁極產生一達因力的電流。一電磁單位(e. m. u.) = 2.99776×10^{10} 靜電單位，但在許多情況下這比率可用 3×10^{10} 代替。電壓、電流、電量、功和功率的實用單位各是伏特、安培、庫侖或安培-秒，瓦特-秒，和瓦特或伏特-庫侖。它們相互間的關係如表 2 所示：

表 2

	e. m. u.	e. s. u.	伏特	安培	庫侖	瓦特(-秒)
電流	3×10^{10}	1		3×10^9		
電位	1	3×10^{10}	10^8			
電量	3×10^{10}	1			3×10^9	
功	1爾格	1爾格				10^7 爾格
功率	1爾格/秒	1爾格/秒				10^7 爾格/秒

除開顯然的近似之外，表中所列的相當量與國際伏特和國際安培-秒並不嚴格符合。國際伏特用一個標準電池來定義，等於 1.00034 絕對伏特；國際安培-秒的定義乃等於在特定的條件下所澱積的銀量，等於 0.99986 絕對安培-秒。一法拉第相當於從溶液中澱積出一克分子一價離子所需要的電量，為 96488 絕對庫侖*。相當於使一克分子一價離子遷移通過一伏特的電位差的熱能是 23069 卡。藉此可把化合物在電解池中的分解電壓和在標準狀態下的分解自由能聯系起來。

功和功率 當某一個力被移動了一定的距離時就是作了功。最容易想像的是機械過程，但是從上節可以看到，當通過一定的電位差以傳送電量時，也要作功。在公制系統中功的基本單位是爾格——一達因的力移動一厘米的距離所做的功。但因為太小，故在實用上採用焦耳 = 10^7 爾格作為功的單位。功可以用時間和功率的乘積或

* 等於 96501 國際庫侖。