

物理化学

廖兴树 董习靖 编

天津大学出版社

物 理 化 学

廖兴树、董习靖编

天津大学出版社

1989

内 容 提 要

本书参照1987年“高等工业学校物理化学课程(理论教学70学时)教学基本要求”编写。

全书共八章：气体及液体、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、溶液、电化学、表面现象与分散系统、化学动力学基础。书中编进了较多的例题。此外，各章习题附有答案。

全书物理化学量的名称、符号及单位严格按照GB3100～3102-86的规定。

本书可作为高等工科院校非化工类专业，如环境、给排水等专业的少学时物理化学教材，也可供其他专业和有关人员参考。

物 理 化 学

廖兴树 董习靖 编

*

天津大学出版社出版

(天津大学内)

河北省邮电印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本：850×1168毫米1/32 印张：10⁵/₈ 字数：280千字

1989年6月第一版 1989年6月第一次印刷

印数：1—2000

ISBN 7-5618-0131-9

0·10

定价：2.10元

前 言

本书是参照1987年“高等工业学校物理化学课程(理论教学70学时)教学基本要求”编写的。编写中总结了使用天津大学物理化学教研室所编环境工程专业用《物理化学》讲义的教学经验。

本书选材既注意到某些专业的需要,又照顾到物理化学学科的系统性及加强基本理论的要求。因此本书可作为高等工科院校非化工类专业,如环境工程、给、排水等专业的本科生教材。在编写时,我们力求做到内容上由浅入深,联系专业实际;文字上通俗易懂,便于自学。为了使读者能巩固所学理论并了解其应用,书中编进了较多的例题。此外,各章习题附有答案。

书中物理化学量的名称、符号及单位,严格按照1986年发布的“中华人民共和国国家标准GB-3100-3102-86”的规定。鉴于目前采用国际单位制的数据手册还不多,为了使读者熟悉单位换算,在例题中保留了一些非国际单位的数据,并在书末附录中列出了换算系数。

全书共八章:气体及液体、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、溶液、电化学、表面现象与分散系统、化学动力学基础。前五章由廖兴树执笔,后三章由董习靖执笔。

全书经天津大学物理化学教研室主任王正烈副教授审阅,提出了许多宝贵意见,对本书内容的改进极为有益,在此表示衷心的感谢。

限于编者水平,书中缺点错误在所难免,欢迎读者批评指正。

编者

1988年10月

目 录

| | |
|-----------------------------|--------|
| 第一章 气体和液体 | (1) |
| § 1-1 理想气体状态方程 | (1) |
| § 1-2 混合气体的分压定律及分体积定律 | (5) |
| § 1-3 范德华方程 | (9) |
| § 1-4 液体的蒸气压和沸点 | (11) |
| 习题 | (15) |
| 第二章 热力学第一定律 | (17) |
| § 2-1 基本概念 | (17) |
| § 2-2 热力学第一定律 | (23) |
| § 2-3 焓 | (24) |
| § 2-4 理想气体的内能和焓 | (27) |
| § 2-5 热容 | (29) |
| § 2-6 相变热 | (35) |
| § 2-7 化学反应的计量方程和反应进度 | (39) |
| § 2-8 化学反应热 | (40) |
| § 2-9 标准摩尔反应焓及其计算 | (43) |
| § 2-10 标准摩尔反应焓随温度的变化 | (51) |
| § 2-11 可逆过程 | (54) |
| § 2-12 可逆体积功的计算 | (58) |
| 习题 | (62) |
| 第三章 热力学第二定律 | (66) |
| § 3-1 热力学第二定律 | (67) |
| § 3-2 卡诺循环和卡诺定理 | (69) |
| § 3-3 熵及熵增原理 | (72) |
| § 3-4 系统熵变的计算 | (77) |
| § 3-5 熵的统计意义 | (85) |

| | | |
|------------|----------------------------|---------|
| § 3-6 | 热力学第三定律 | (86) |
| § 3-7 | 亥姆霍兹函数和吉布斯函数 | (90) |
| § 3-8 | 热力学基本方程 | (95) |
| § 3-9 | 纯物质的两相平衡 | (97) |
| § 3-10 | 偏摩尔量 | (100) |
| § 3-11 | 化学势 | (104) |
| | 习题 | (108) |
| 第四章 | 化学平衡 | (111) |
| § 4-1 | 化学反应的等温方程 | (111) |
| § 4-2 | 平衡常数 | (112) |
| § 4-3 | 多相反应的化学平衡 | (116) |
| § 4-4 | 平衡常数及平衡组成计算 | (118) |
| § 4-5 | 反应的标准吉布斯函数变的计算 | (122) |
| § 4-6 | 温度对平衡常数的影响—化学反应的等压方程 | (126) |
| § 4-7 | 其他因素对平衡的影响 | (131) |
| | 习题 | (132) |
| 第五章 | 溶液 | (135) |
| § 5-1 | 溶液组成表示法 | (135) |
| § 5-2 | 拉乌尔定律 | (138) |
| § 5-3 | 亨利定律 | (140) |
| § 5-4 | 理想液态混合物 | (143) |
| § 5-5 | 稀溶液中溶剂和溶质的化学势 | (147) |
| § 5-6 | 真实溶液及活度 | (150) |
| § 5-7 | 稀溶液的依数性 | (154) |
| § 5-8 | 分配定律 | (163) |
| § 5-9 | 溶液中反应的平衡常数 | (166) |
| | 习题 | (169) |
| 第六章 | 电化学 | (172) |
| | (一)电解质溶液 | (172) |
| § 6-1 | 电导、电导率和摩尔电导率 | (172) |
| § 6-2 | 离子独立运动定律 | (173) |

第一章 气体和液体

液体和气体有各种各样的性质和变化规律。本章只介绍气体的 p 、 V 、 T 行为，液体的蒸气压和沸点。

§ 1-1 理想气体状态方程

1. 理想气体状态方程

在十七世纪到十九世纪初的一段时间内，研究低压气体的体积、压力和温度间关系的工作取得了进展，根据实验归纳出若干经验规律。例如：

波义尔 (Boyle) 定律：在温度不变时，一定量气体的体积 V 与其压力 p 成反比。即

$$V \propto 1/p \quad \text{或} \quad pV = \text{常数}$$

盖-吕萨克 (Gay-Lussac) 定律：在压力不变时，一定量气体的体积 V 与其热力学温度 T 成正比。即

$$V \propto T \quad \text{或} \quad V/T = \text{常数}$$

阿伏加德罗 (Avogadro) 定律：在一定温度、压力下，气体的体积 V 与其物质的量 n 成正比。即

$$V \propto n$$

从这些定律可以导出气体的 p 、 V 、 T 之间的关系，即

$$pV = nRT$$

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

这种联系一定量气体压力、体积、温度关系的方程式，叫做状态方程式。式中 n 为气体的物质的量，单位为摩尔 (mol)； p 为气体的压力，单位为帕斯卡 (Pa)； T 为气体的热力学温度，单位为开尔文 (K)， $T = t + 273.15$ ， t 是摄氏温度 ($^{\circ}\text{C}$)； V 是

n 摩尔气体在压力 p 、温度 T 时的体积，单位为立方米 (m^3)； R 为普遍运用于各种气体的常数，称为摩尔气体常数， $R = 8.314 \text{ 焦} \cdot \text{开}^{-1} \cdot \text{摩}^{-1} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ ，若分别用大气压、升、摩和开表示 p 、 V 、 n 和 T 时， $R = 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

随着实验技术的改进，特别是由于高压气体和低温气体的研究，人们发现上述定律只对低压高温下的气体才近似成立，在压力较大时，三个定律都有明显的偏差。因此，就引入了理想气体的概念。把任何压力 温度下都严格遵从 $pV = nRT$ 的气体叫理想气体，故 $pV = nRT$ 为理想气体状态方程。

实验表明，在压力逐渐减小直至趋于零时，各种实际气体 p 、 V 、 T 行为越来越接近，以致完全符合理想气体状态方程。所以理想气体是压力趋于零这一极限情况下的气体。在此情况下，气体的体积很大，气体分子间的距离很远，可以认为分子之间没有作用力，而且分子本身的体积与气体所占体积相比可以忽略不计。因此，理想气体的模型是：分子之间无相互作用力和分子本身没有体积。

理想气体实际上是一个科学的抽象概念，客观上并不存在理想气体，但是引入这一概念很有必要。一方面它反映了任何气体在低压下的共性，因此当气体压力不太大时，工程计算中可广泛采用理想气体状态方程；另一方面，理想气体的 p 、 V 、 T 关系比较简单，对于应用理想气体公式处理问题所导出的一些关系式，只要作适当修正，就能用于实际气体。

2. 摩尔气体常数 R

摩尔气体常数 R 需通过实验测定。因为即使在极低压力下，实际气体的 p 、 V 、 T 行为与理想气体状态方程也不相符。故不能将在一定温度、压力下测定的摩尔体积 V_m 值直接代入理想气体状态方程求 R 。由于在 $p \rightarrow 0$ 时任何实际气体均成为理想气体，因此可在某一定温度下，测量气体在不同压力时的 V_m 值，然后作 $pV_m - p$ 图，用直线外推法求出 $\lim_{p \rightarrow 0} (pV_m)$ 值后再计算 R 。合理的外推是通常采用的一种科学方法。

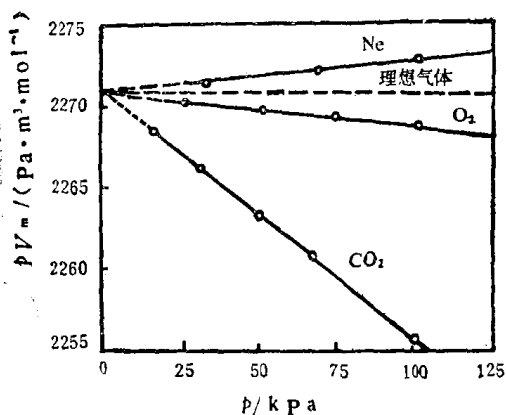


图 1-1 273.15K 时一些气体的 $pV_m - p$ 恒温线

图1-1是在273.15K时，实验测定Ne、O₂和CO₂的 $pV_m - p$ 图。图中所示三种气体的恒温线都不同程度地偏离水平线。将这些恒温线外推至压力为零处均时相交于同一点，说明当 $p \rightarrow 0$ 时各种实际气体才严格符合理想气体状态方程。由图中可读出

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV_m)_{273.15\text{K}} = 2271.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$R = 8.314$

因 $1\text{Pa} = 1\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ， $1\text{N} \cdot \text{m} = 1\text{J}$

代入理想气体状态方程，可求得摩尔气体常数的准确值

$$R = \frac{\lim_{p \rightarrow 0} (pV_m)}{T} = \frac{2271.1(\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \times 1(\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}) \times 1(\text{J} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})}{273.15(\text{K})} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将其他温度下测定的实验数据外推至 $p \rightarrow 0$ ，得到的 R 值也是一样的。

例1-1 一容器中氢气的压力为141.9kPa，温度为40°C。求容器中氢气的密度 ρ 。

解：如气体质量用 m 表示。密度 ρ 表示单位体积中物质的质

量，则

$$\rho = m/V$$

将 $n = m/M$ (M 为气体的摩尔质量) 代入理想气体状态方程，得

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

故

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

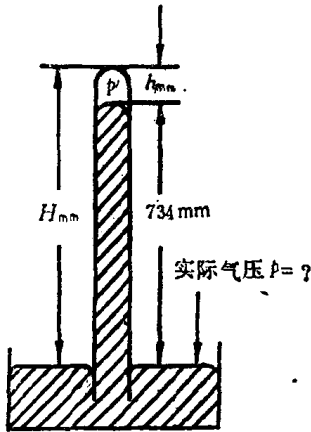
已知 $p = 141.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ $T = (273.15 + 40) \text{ K}$

$M = 2.0158 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

则

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{141.9 \times 10^3 (\text{Pa}) \times 2.0158 \times 10^{-3} (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})}{8.314 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 313.15 (\text{K})} \\ &= 0.109 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

例1-2 实验室使用的水银气压计顶部空间有微量空气，气压计读数比实际大气压力值要小一些。已知在 20°C ，实际气压计为 768 mmHg 时，水银气压计读数为 748 mmHg ，此时管中水银面以上的空间高度为 80 mm 。若某日温度也为 20°C ，此时水银气压计的读数为 734 mmHg ，试问实际气压应是多少？



例 1-2 图

解：以示意图表示气压计读数 734 mmHg 与有关量的关系。

$p/\text{mmHg} = 734 + p'/\text{mmHg}$

因管中只有微量空气，故压力很低，可视为理想气体。设管内半径为 $r \text{ mm}$ ，管中空气量为 $n \text{ mol}$ ，将两次测定的管中空气数据分别代入理想气体状态方程，而 $1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$ ，

$1\text{mm}^3 = 10^{-9}\text{m}^3$, 因此

$$(p' \times 133.322) (h \cdot \pi r^2 \times 10^{-9}) = nRT$$

$$\{(768-748) \times 133.322\} (80 \cdot \pi r^2 \times 10^{-9}) = nRT$$

由于管中空气量不变, 两次测定的温度又相同, 故由两式可得

$$p' = (768-748)(80/h) \text{ mmHg}$$

$$\text{因 } h = H - 734 = (80 + 748) - 734 = 94\text{mm}$$

$$\therefore p' = 17\text{mmHg}$$

$$p = (734 + 17)\text{mmHg} = 751\text{mmHg}$$

即实际气压为751mmHg

§ 1-2 混合气体的分压定律及分体积定律

1. 混合气体的平均摩尔质量

若混合气体中含多种气体, 设任一气体B的物质的量为 n_B , 则气体总量 $n = \sum_B n_B$, 任一气体B的摩尔分数 $y_B = n_B/n$.

设混合气体的体积为 V 质量为 m , 气体B的摩尔质量为 M_B . 则混合气体的平均摩尔质量 \bar{M} 为

$$\bar{M} = \frac{m}{n} = \frac{\sum_B n_B M_B}{n} = \sum_B y_B M_B$$

即

$$\bar{M} = \sum_B y_B M_B \quad (1-2)$$

例1-3 试求标准状况(STP)*下 1.00m^3 空气的质量。空气的组成近似为 $y_{\text{O}_2} = 0.21$, $y_{\text{N}_2} = 0.79$ 。

* 工程上有时为了方便, 不是将体积换算为质量, 而是换算为 0°C 、 101325Pa (即1atm)时的体积, 称为标准状况体积, 或简称标准体积。标准状况一般用符号STP来表示。

解：空气的质量为

$$m = n \bar{M} = \frac{pV}{RT} \bar{M}$$

式中 \bar{M} 为空气的平均摩尔质量，由式(1-2)得

$$\begin{aligned}\bar{M} &= y_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + y_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} \\ &= 0.21 \times 0.032 (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &\quad + 0.79 \times 0.028 (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 0.0288 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

标准状况下 $p = 101325 \text{Pa}$ ， $T = 273.15 \text{K}$ ，将 p 、 V 、 T 及 \bar{M} 数值代入，可得到 1.00m^3 (STP) 空气的质量，为

$$\begin{aligned}m &= \frac{pV}{RT} \bar{M} = \frac{101325 (\text{Pa}) \times 1.00 (\text{m}^3)}{8.314 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 273.15 (\text{K})} \\ &\quad \times 0.0288 (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 1.29 \text{kg}\end{aligned}$$

2. 分压力及分压定律

混合气体的总压力是混合气体中各种气体分子碰撞器壁的总结果。总压力 p 可直接测出，我们把气体B在混合气体的温度下，单独占有混合气体的总体积时的压力 p_B 称为该气体的分压力。即

$$p_B = n_B RT / V \quad (1-3)$$

道尔顿根据大量实验总结出分压定律：低压下混合气体的总压力等于其中各气体分压力之和。即

$$p = \sum_B p_B \quad (1-4)$$

这个定律叫道尔顿分压定律。它是气体具有理想行为的必然结果。由式(1-1)可知

$$\begin{aligned}p &= nRT/V = \left(\sum_B n_B \right) RT/V \\ &= \sum_B (n_B RT/V) = \sum_B p_B\end{aligned}$$

由式(1-3)和式(1-1)还可得到

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n} = y_B$$

或

$$p_B = y_B p \quad (1-5)$$

此式表明某气体的分压力等于该气体的摩尔分数与总压力的乘积。

将式(1-3)分别用于混合气体中B、C两种气体，可得到

$$\frac{p_B}{p_C} = \frac{n_B}{n_C} \quad (1-6)$$

即混合气体中两气体分压力之比等于两气体物质的量之比。

例1-4 某混合气体的压力为104.4kPa，其中水蒸气分压力为3.40kPa。求每1000mol该混合气体所含水的质量。

解 由式(1-5)可知混合气体中水的摩尔分数为

$$y_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p} = \frac{3.40(\text{kPa})}{104.4(\text{kPa})} = 0.0326$$

则1000mol混合气体中含水的量为

$$n_{H_2O} = y_{H_2O} \cdot n = 0.0326 \times 1000(\text{mol}) = 32.6 \text{ mol}$$

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} M_{H_2O} = 32.6(\text{mol}) \times 0.018(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = 0.587 \text{ kg}$$

3. 分体积、分体积定律及气体的体积分数

混合气体中的各种气体分子都在全部容器中运动，而并非每种气体占有其中一部分空间。这里分体积的定义是：混合气体中某气体B单独存在，并且和混合气体的温度、压力相同时所具有的体积。即

$$V_B = n_B RT / p \quad p V_B = n_B RT \quad (1-7)$$

实验表明，低压混合气体的体积是各气体分体积之和，称为分体积定律。即

$$V = \sum_B V_B \quad (1-8)$$

设混合气体含两种气体，其总体积 V 和分体积 V_1 、 V_2 示意于图1-2中。



图 1-2 总体积和分体积示意图

某气体的分体积与混合气体总体积之比称为该气体的体积分数。对于理想气体混合物，应用式(1-7)及式(1-1)可得

$$\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} = y_B \quad (1-9)$$

即混合理想气体中气体B的体积分数等于其摩尔分数。这个关系在叙述气体组成及计算中经常用到。凡涉及到混合气体中各气体的百分数时，如无特别说明都指体积百分数。例如空气含21% O_2 及79% N_2 ，这个数字即指体积百分数。由式(1-9)可知体积百分数亦等于摩尔百分数。

例1-5 在室温、常压下 100.0cm^3 含 CO_2 的混合气体流经 $NaOH$ 溶液，其中所含 CO_2 气体全部被吸收。在同样室温及常压下测得流出的剩余气体体积为 90.5cm^3 。求混合气体中 CO_2 的摩尔分数。

解：设原混合气体中 CO_2 的分体积为 V_{CO_2} ，其余各气体分体积之和为 V' ，原混合气体的总体积为 V 。按分体积定律知

$$V = V' + V_{CO_2}$$

由于原混合气体和剩余气体的体积都是在同样温度、压力下测定的，故 $V' = 90.5\text{cm}^3$

$$\begin{aligned} \therefore V_{CO_2} &= V - V' = 100.0(\text{cm}^3) - 90.5(\text{cm}^3) \\ &= 9.5\text{cm}^3 \end{aligned}$$

由式(1-9)可得到混合气体中 CO_2 的摩尔分数为

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V} = \frac{9.5}{100.0} = 0.095$$

此例是应用分体积概念的一个实例，也是气体分析中常用的奥氏气体分析器的基本原理。

分压定律与分体积定律广泛应用于混合气体的计算。应该注意：当使用分压时，必须用总体积；而使用分体积时，则应当用总压。

§ 1-3 范德华方程

实际气体只在低压下近似地符合理想气体状态方程；在高压低温下，一切气体的 p 、 V 、 T 行为常偏离理想行为。这时要描述实际气体的 pVT 关系就要用实际气体状态方程。

目前已提出的实际气体状态方程近二百余种。其中范德华 (van der waals) 方程最引人注意，并不是因为它比其它方程更准确，而是由于它在修正理想气体状态方程时，揭示出了真实气体与理想气体差别的根本原因。

适用于 1 mol 气体的范德华方程表示如下：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

van der waals
(1-10a)

式中 p 、 V_m 、 T 及 R 的意义与前相同； a 及 b 为与气体种类有关的特性常数，统称为范德华常数。部分气体的范德华常数列于表 1-1 中。

适用于 n mol 气体的范德华方程为

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1-10b)$$

式中 V 为 n mol 气体的体积。该式由 $V_m = V/n$ 代入式 (1-10a) 而得到。

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad \cdot \quad \cdot$$

表 1-1

气体的范德瓦常数

| 气 体 | $a/(\text{p}_a \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$ | $b \times 10^5 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|-------------------------------|---|--|
| H ₂ | 0.02476 | 2.661 |
| O ₂ | 0.1378 | 3.183 |
| N ₂ | 0.1408 | 3.913 |
| Cl ₂ | 0.6579 | 5.622 |
| H ₂ O | 0.5538 | 3.049 |
| NH ₃ | 0.4225 | 3.707 |
| CH ₄ | 0.2283 | 4.278 |
| C ₂ H ₄ | 0.5562 | 6.380 |

将式(1-10a)与理想气体状态方程 $pV_m = RT$ 对比,可知对体积和压力分别引入了 b 及 $\frac{a}{V_m^2}$ 两个修正项,其意义分析如下:

(1) 体积修正项

按理想气体模型,理想气体分子是没有体积的质点,因此理想气体状态方程中的气体摩尔体积 V_m 是可以被无限压缩的,或者说分子可以自由到达的空间的体积,即容器的体积。而实际气体分子本身具有体积,因此实际气体体积不能被无限压缩,即分子可以自由活动的空间要比 V_m 小。真正可被压缩的体积要从气体占有的体积 V_m 中减去一个与分子本身体积有关的修正项 b ,即应该把 V_m 修正为 $(V_m - b)$ 。显然, b 是与气体种类有关的特性常数。

(2) 压力修正项

理想气体状态方程中的压力是气体分子间无相互作用力时所表现出来的压力。而实际气体分子间有相互作用力,通常表现为相互吸引。对容器内部气体分子来说,由于受到周围分子的引力均等,故分子的运动并未受到周围分子的影响。但靠近器壁分子就要受到气体内部分子引力而产生内向力的影响,因而这些分子对器壁的撞击作用被削弱了。因此实际气体所表现出来的压力 p 要小于无分子引力存在时(或者说实际气体理想化时)表现出来的压力。我们将这种因气体分子间存在引力而使压力减小的数值称为内压力(p_i)。

故应在气体的实测压力 p 上加一个与气体分子间引力有关的修正项 p_i 。这样，若不存在分子间力，气体表现出来的压力为 $(p + p_i)$ 。

压力取决于气体分子对单位面积壁面的碰撞频率及每次碰撞对壁面施加的平均垂直力。故单位面积上分子的碰撞频率越高，以及每一个碰壁分子受向内的拉力越大，内压力 p_i 就越大。二者都与单位体积内气体分子数成正比，所以内压力 p_i 与单位体积内气体分子数的平方成正比，或与气体的摩尔体积 V_m 的平方成反比，即

$$p_i \propto \frac{1}{V_m^2}$$

引入反映气体特性的比例常数 a ，上式可用等式表示为

$$p_i = \frac{a}{V_m^2}$$

所以，若气体分子间力不存在，设想实际气体理想化后产生的压力应以 $(p + a/V_m^2)$ 表示。

用实际气体理想化后的压力 $(p + a/V_m^2)$ 及分子实际自由活动的空间 $(V_m - b)$ 分别取代理想气体状态方程中的压力项和体积项，即得出式 (1-10a) 的范德华方程。

范德华方程从理论上分析了实际气体与理想气体模型的区别。常数 a 及 b 可由实验测定的 p 、 V 、 T 数据来确定，故范德华方程是一个半理论半经验的实际气体状态方程。它适用的压力范围一般可达几个兆帕（即几十个大气压力）。

§ 1-4 液体的饱和蒸气压和沸点

1. 液体的饱和蒸气压

液体的分子逸出液面成为气体分子的过程，称为气化。蒸发是发生于液体表面的气化。液体在最初为真空的密闭容器中蒸发时，蒸气压力不断增大，但在一定温度下会达到极限，即压力不再随时