

210346

中等专业学校教学用书

(試用本)

物理化学教科书

上册

杭州化工学校 編



化学工业出版社

3
217

本書詳盡的論述了關於氣體、液體、固體、熱力學第一定律及熱化學、熱力學第二定律、化學平衡、相平衡與相律、溶液、溶解度、二元系統液相-氣相的平衡、非揮發性非電解質溶液的稀溶液性質等的基本理論知識，基本定律，公式及其導來式，以及公式的應用、計算法的舉例等，都有所敘述。

本書是中等化工技術學校的試用教科書，也可供從事化工的中級技術人員參考之用。

本書分上下兩冊出版，上冊為緒論、物質狀態及分子運動論、熱力學基礎、化學平衡與相平衡、溶液，共五章。

中等專業學校教學用書

(試用本)

物理化學教科書

上 冊

杭州化工學校 編

化學工業出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第092號

化學工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

開本：850×1168. 1/32 1958年12月第1版

印張：5²²/32 1958年12月第1次印刷

字數：153千字 印數：1—15,000

單價：(10)0.90元 冊號：15063·0325

上册目录

序 言

第一章 緒 論

第一节	物理化学发展簡史	5
第二节	物理化学的任务与内容	8
第三节	物理化学的研究方法	9
第四节	物理化学的意义	10

第二章 物質狀態及分子运动論

第一节	物質聚集状态	11
-----	--------------	----

I. 气 体

第二节	气体基本定律	11
第三节	門捷列夫气体状态方程式	14
第四节	混合气体性質	19
第五节	气体分子运动理論	23
第六节	气体分子运动的速度	29
第七节	眞实气体及范德华方程式	30
第八节	气体液化与临界状态	35
第九节	高压气体普遍化計算法	36

II. 液 体

第十节	液体的特征	38
第十一节	液体的密度	40
第十二节	液体粘度	41
第十三节	液体的汽化与飽和蒸气压	44
第十四节	汽化热和液体沸点的关系	45

III. 固 体

第十五节	晶体与无定形体	46
第十六节	晶体的内部結構	48
第二章	习 題	

第三章 热力学基础

I. 热力学第一定律及热化学

第一节	热力学的研究对象和方法	55
第二节	基本概念	56
第三节	热力学可逆过程与最大功的概念	59
第四节	热力学第一定律	63

第五节	热函与热容的概念	65
第六节	理想气体在各种过程中所做的最大功	72
第七节	化学反应的热效应	78
第八节	盖斯定律	81
第九节	生成热	82
第十节	燃烧热	84
第十一节	热效应与温度的关系—基尔戈夫定律	88

II. 热力学第二定律

第十二节	热力学第一定律与第二定律的比较	90
第十三节	自发过程的可能性、方向、和限度—热力学第二定律	91
第十四节	卡诺循环与熵的概念	94
第十五节	过程平衡与自发性判断的一般原则	100

第三章 习 题

第四章 化学平衡与相平衡

I. 化 学 平 衡

第一节	概 述	106
第二节	质量作用定律及平衡常数	107
第三节	理想气体反应(或稀溶液中反应)的平衡常数与等压位改变	108
第四节	外界条件对平衡移动的影响	113
第五节	气体反应化学平衡计算举例	118
第六节	溶液中进行的反应化学平衡计算举例	121
第七节	非均匀态反应化学平衡计算举例	122

II. 相平衡与相律

第八节	相、组分、独立组分、自由度的意义	124
第九节	多相平衡的一般条件及相律	126
第十节	单组分系统—水的相图	127
第十一节	单组分系统两相平衡共存时温度与压力的关系	129
第十二节	双组分系统	132

第四章 习 题

第五章 溶 液

第一节	概 述	142
第二节	溶剂化理论	144

I. 溶 解 度

第三节	固体溶于液体中的溶解度	145
-----	-------------------	-----

第 四 节	气体溶于液体中的溶解度	146
第 五 节	液体溶于液体中的溶解度	150
第 六 节	固体在二种互不相溶的液体中的溶解度	152
II. 二元系统液相-气相的平衡		
第 七 节	理想溶液	155
第 八 节	拉烏尔定律	156
第 九 节	完全互溶二元溶液的組成与蒸气压的关系	157
第 十 节	柯諾华洛夫第一定律	160
第十一节	完全互溶二元溶液的組成-沸点图	162
第十二节	恆沸混合物(柯諾华洛夫第二定律)	163
第十三节	二元溶液的蒸餾	166
第十四节	部分互溶二元溶液的液体-蒸气平衡	167
第十五节	互不相溶液体系统的蒸气压, 蒸气蒸餾	169
III. 非揮发性非电解质溶质的稀溶液性质		
第十六节	蒸气压下降	170
第十七节	沸点上升	171
第十八节	冰点下降	173
第十九节	渗透压	175
第 廿 节	利用稀溶液性质测定溶质分子量	176
第 五 章	习 題	

序 言

1957年暑假，化工部原工业教育司开始組織所属中等专业学校教师，編写专业課的教材。按照原来的打算，在1958年暑假脫稿，脫稿后經過各校試用一学年，然后收集意見，召开會議进行討論，对試用期間反映較好的材料，再进行一次修訂，公开出版。

整风运动后，各校貫徹了党的“教育为工人階級的政治服务，教育与生产劳动結合”的教育方針，实行了勤工俭学，大办工厂，学生参加了生产劳动。因此，在教学內容上必然要进一步的革新，尤其是专业课程。但是編写的这些教材，沒有能考虑到这一新的因素，把某些通过生产劳动可以得到的知識，仍編入了教材之內。所以教材的內容一般偏多，至于中小型企业 and 土法生产的有关內容更沒有列入，这是主要的缺点。将来再版时要适当加以修正。

鉴于今年全国建立了几十所中等化工学校，十分缺乏教学参考資料，各校紛紛要求我們供应化工方面的教材。对这些学校來說首先是有无問題。为此我們先把已經編完的初稿付印，以应迫切的需要。由于这些教材还没有經過試用，編写教师水平也不一致，錯誤和缺点一定很多。希望大家边試用边修改，并积极提出意見，以供第二版修訂时的参考。

化学工业部人事司

1958年9月

第一章 緒 論

第一节 物理化学发展簡史

于18世紀中叶，物理化学在物理和化学这二門科学基础上进一步发展起来了，成为一个独立的科学部門。物理化学的奠基者是伟大的学者M. B. 罗蒙諾索夫，他在物理化学方面作了許多重要工作，也是他首先講授“物理化学”这一課程。他替这新的科学规定了下列定义：

“物理化学是应用物理学的原理和实验來說明在复杂物体中所发生的化学变化之原因”。

M. B. 罗蒙諾索夫对物理化学的貢獻 罗蒙諾索夫在1748—1756年間建立了：“物質和能量守恒定律”，他在“关于物体的固性与液性的討論”一文中写道：“如果在那里少了一些物質，那末在別的地方多了出来……。这普遍的自然定律亦能伸展到运动法則，因为以自己力量在运动着的物体，当它在消耗多少力量的时候，它就有多少力量传递給別的物体，后者并且就从它那里获得了运动”。

他首先提出“化学原子”（具有一定性质的质点）的概念，他从原子概念出发，运用了物質与运动相互連系又不可分割这个唯物的正确的思想，对热的本质作了正确的解释，他在“論热与冷的原因”一文中写道，“……有着热是在运动中的充分根据，因而任何运动沒有物質是不能发生的，所以热的充分根据就必须在于任何物質的运动”，“……热是物質内部的运动”。在同一书中他又提出热不可能自动的从較冷物体传到較热物体这个卓越见解，并預见到绝对零度是不可能达到的，他說：“运动能减少到那样程度：至最后趋于靜止，这样就不能再发生任何运动的进一步减少，因而冷的最高和最后的程度是在于旋轉运动的绝对休止。……虽然冷的最高程度是可能的，但是有数据証明它在地球上是不存在的……。并没有冷的最高程度。”

罗蒙諾索夫另一研究方向是对于气态性质的研究，他預測到空气里的原子（应该是分子）是处于紊乱状态，并从实验发现波义耳定律不适用于高压空气。

羅蒙諾索夫對溶液作了一些研究工作，他用自己所製造的溫度計測量溶解時的热量，並發現溶液的冰點下降現象。

在19世紀中物理化學的成就 在19世紀，許多科學家做了一系列極其重要工作，對於物理化學有着巨大的意義。

19世紀初葉由於道爾頓、給·呂薩克、阿佛加德羅等人的工作使“原子”這個概念在化學中得到廣泛應用。

在1799年，伏特發明了第一個電池（伏特電堆），因而使化學家獲得了可靠的、強大的直流電源，開始了電化學的研究。在1801年，B.B. 彼得洛夫進行了水的電解實驗，貝齊里烏斯對電解做了很多研究並從而提出“物質結構的電化理論”。在1803年，法拉第找出了電解定律，為電解過程的定量研究奠定了基礎。

熱化學方面的工作是由Г.И. 蓋斯開始的。在1840年，他根據廣泛的實驗事實總結出著名的熱化學基本定律（蓋斯定律）。

在1861年，從格萊姆的工作開始了“膠體化學”這一領域的研究。

1861年，A.M. 布特羅夫提出了“化學結構理論”，現代有機化學就在這個理論的基礎上發展起來。他指出：從結構理論導出了化學式，而化學式實際顯示了原子在分子中排列即原子間相互連系。

1865年，H.H. 別凱托夫首先提出化學反應速度與作用物濃度的關係。後來在1867年，經過甘德葆、萬格的工作，被確定為“質量作用定律”。

在物理化學發展中有着重大貢獻的是Д.И. 門捷列夫，他在1869年提出著名的周期律，它使我們可能運用已知某些元素及化合物的性質和實驗數據，去預測其他元素及化合物性質。周期律確定了當原子量增大時元素性質就發生了周期變化。這一發現終結了過去那種探求各種元素及化合物的化學性質時所用的純經驗方法，周期律成為使化學元素和化合物系統化的鞏固基礎。門捷列夫除了周期律以外，在物理化學方面有着其他許多貢獻，如他提出“溶液溶劑化理論”，推导出“理想氣體狀態方程式”，預見了臨界溫度的存在。

關於反應速度方面：1887年，H.A. 門舒特金系統地研究了溶

液中进行的化学反应动力学，探讨了溶剂对反应的作用。1889年，阿累尼烏斯研究了温度对反应速度的影响。

关于热力学的平衡理論，J.W.吉布斯是有着杰出的貢獻。在1870—1873年，呂·查德里提出关于外界条件改变时平衡移动的原理。J.H.范特荷甫对于化学平衡是有着重要的貢獻。

在1886年，J.H.范特荷甫建立了稀溶液理論。在1887年，阿累尼烏斯提出电离学說。

在19世紀，原子—分子学說已經得到公認，并且由于电子的发现、放射性现象的研究等，使人們認識到原子内部结构的复杂性和原子可分性，开始了原子、分子结构的研究。

20世紀物理化学的发展：到20世紀，物理化学飞快地发展起来。发展得这样迅速，是有下面这些原因：

(1) 有19世紀物理化学各个方面的成就作为基础。

(2) 在物理学上有許多新的事实发现及新的理論建立（特别是量子力学、統計力学、及原子物理等等）。

(3) 新的实验技术被应用到科学研究中来（如光譜，获取高度真空、高压、高温的方法，X射綫、电子、放射性、示踪原子的应用等等）。

(4) 物理化学的原理和方法被广泛应用到生产技术及其他科学部門，物理化学与其他部門的联系更加密切起来。

发展得最快的是物質结构理論。在原子核外电子的分布，核内结构等等都有深入的了解。由于对原子结构的認識逐漸明确，分子结构的研究就有了可靠的基础，因而建立了化学鍵的理論，和分子之間相互作用的理論。由于X射綫的应用，对于晶体、液体、无定形物質的内部结构进行了研究。

在化学热力学方面，W.能斯脫发现热力学第三定律。“統計热力学”这一部門发展起来，使我們能够从分子结构及分子光譜的数据計算热力学函数。

由于H.C.庫尔納柯夫的工作，建立了“物理—化学分析”，使化学系統的物理性質与組成关系的学說得到了发展。

第拜及尤格耳在1923年建立了“强电解质学說理論”。

对于非均相反应动力学方面，H. A. 希洛夫做了許多重要的工作。H. H. 謝苗諾夫对于連鎖反应的研究是十分有价值的。

关于催化作用方面，無論在实际应用及理論上都有着飞跃的进展。

第二节 物理化学的任务与内容

物理化学的任务有二：

(1) 研究各种物质的性质和它的化学組成、物質結構及存在条件的关系。

(2) 研究化学反应或物質之間的其他形式的作用与物質的化学組成、物質結構及存在条件的关系。

在我們这个教程中分八章来叙述物理化学的基本内容：

(1) 分子运动理論及物質状态 这一章是用分子运动的观点說明气体、液体、固体的基本区别和他們的特性，及物質聚集状态与外界条件(温度、压力)的关系。

(2) 热力学基础 主要研究热力学第一定律和热力学第二定律，使我們能够計算各种过程(化学反应或物理变化)中的能量变化，及判断过程的方向和限度。

(3) 化学平衡和相平衡 这一章是把热力学第二定律具体应用到化学反应和物理变化。在本章的“化学平衡”部分，討論化学反应的可能性、平衡常数以及影响化学平衡的各种因素等等。使我們能預測在某一条件下某一反应能否进行？理論产量是多少？提高产量的方法怎样？在本章的“相平衡”部分，討論外界条件与系統的状态之間关系；系統的組成与系統性质的关系等等。

(4) 溶液 研究溶解度与組分的化学性质及外界条件的关系；溶液的性质(如蒸气压、沸点、冰点、渗透压等)与溶液浓度的关系。

(5) 电化学 研究电解质溶液的特性，原电池的作用，电解过程等問題。

(6) 表面现象与吸附作用：研究具有巨大表面体系的特性，并且着重討論与表面特性有密切連系的吸附作用。

(7) 胶体化学：胶体化学在今天已成为一門独立的科学部門。在本課程中討論胶体体系的基本性質，它的稳定性，胶体的制备与破坏等等。

(8) 化学动力学：研究影响化学反应的速度的因素，化学反应的机理，和催化作用。

以上章节的区分只是为了便于讲授，为了将知識系統化，但是实际变化的过程通常是各种现象相互联系在一起。

第三节 物理化学的研究方法

研究科学的目的是为了要找出物质世界的规律性。要找出这种规律性必須有正确的研究方法，也就是要有正确的認識客观世界的方法。毛泽东同志在“实践論”中給我們指示說：“認識的第一步是开始接触外界事物，属于感觉阶段。第二步是綜合感觉的材料加以整頓和改造，属于概念、判断和推理阶段”。又說：“通过实践而发现真理，又通过实践而証实真理与发展真理”。从这里使我們知道物理化学中正确的研究方法必須是：

(1) 观察与实验：观察是对于自然发生的现象加以观测。实验是在人为条件使现象反复再现，然后将所收集的客观事实通过分析，綜合与推理使許多个別的现象归納为經驗定律。

(2) 假設与理論：根据相当的事实和理由提出某种假設，从这种假設出发可以預測或解释其他现象。当一种假設能够說明众多的事实时，这种假設就提高成为“理論”。但理論并非永久不变的，当在实践中新的事实出现不能为旧的理論所解释时，必須修改理論，或者要求建立新的理論去代替旧的。

总的來說，科学方法是从观察和实验开始，通过經驗定律进入假設和理論，它的步骤是从感性認識到理性認識，从具体到抽象。

以上所說的是一般的科学研究方法，对物理化学有自己特殊的理論研究方法，有統計学的方法、量子理論方法、热力学方法等三种。

統計学方法和量子理論方法研究对象是个別的或少数的分子、原子或电子(微观方法)。热力学研究的对象是具有大量质点的体系(宏观方法)。

第四节 物理化学的意义

物理化学不仅作为一门純理論性的科目而发展起来，而是作为一个門能促使各种生产过程的出現和改进而发展起来的科学。做为一个化学工程技術人員要合理选择設備，計算生产中能量平衡、物料平衡，确定生产过程的最好条件，研究提高产量的方法，必需深入研究物理化学。化学工程中吸附、吸收、萃取、精餾、結晶等等过程都是物理化学原理的基本应用。在分析化学方面近年来广泛应用既迅速又灵敏的物理化学分析方法(如电导、电位、电解、比色、……等等)。物理化学不仅应用在化学工业方面，并且与冶金、金属精煉、金属腐蝕、硅酸盐工业、食品工业等等部門发生密切連系。医药、土壤、生物等等科学部門也必需物理化学的知識。在今天物理化学所确定的实验事实、結論和定律是被我們各个方面所利用，利用它們为发展社会生产力及改善生产方法而服务。

物理化学的知識丰富了我們对周围世界的認識。在物理化学的发展过程中正确的唯物論与辯証法是起着重要的作用。物理化学的发展史証明一点：凡遇唯心論盘据或侵袭物理化学的一段时期，物理化学便停滞不前；凡正确的唯物論将唯心論清除出去而代替它时，物理化学又飞速发展，同时物理化学本身的发展也丰富了唯物論与辯証法，这也是物理化学在哲学上的意义。

在学习物理化学的时候必須明确二点：(1)必需要用唯物論辯証法的思想去認識客观世界去理解和接受先人研究的成果，并在学习过程中不断培养与巩固这个正确的世界观。(2)必需要明确我們学习的目的掌握这些知識是为了建設社会主义祖国而服务。我們在短短一年中所学的东西是200多年来科学家們辛勤劳动的結晶，應該感謝他們給我們以智慧，應該学习他們酷愛科学，不屈不挠的精神。

我們祖国，在解放前科学是处在重重束縛，十分困难的境地，虽然这样，我們祖国还是出現一些有成就的物理化学家，象唐敖庆、卢嘉錫、黃子卿、孙承諤、傅鷹等等有成就的学者。有1921—1935年間所发表的关于物理化学論文有670余篇。今后有党的領導，社会主义建設的迫切需要，我国的物理化学一定会很快的赶上世界水平。

第二章 物質状态及分子运动論

第一节 物質聚集状态

气态、液态、固态是一种物質的三种不同状态。物質处在什么状态，决定于外界条件（温度及压力）。这三种状态的基本差别是在于：分子間距离与分子間作用力大小不同。

分子間距离很大，分子間作用力很小，分子可以自由独立运动，这就是气态的基本特征；因此气体可以充滿整个容器，无一定形状，容易被压缩。

分子間距离很小，相互吸引力很大，分子被固定在一定的位置上，只能在此位置的上下前后左右振动，这是固态的基本特征；因此固体具有一定形状和体积，很难压缩。

介于气态、固态之間的状态是液态。液体中分子間作用力比气态要大得多，分子間距离比气态要小得多，液体内部虽不象固态那样规则，但亦不象气态那样混乱无秩序；因此表现出来它有一定体积，形状随容器形状而定，較难压缩。

外界条件（温度、压力）改变，物質可由这一种状态轉变到另一种状态。（有些物質并非这三态的相互轉变都能实现。如 CaCO_3 将它加热在它溶化以前就分解为 CaO 与 CO_2 了。）由固态轉变为液态，或由液态轉变为气态，都需要吸收一部分热量。

I. 气 体

第二节 气体基本定律

气体是由許多分子所組成的，这些分子在它所占的体积內以很快速度运动着，由于分子不断碰撞容器壁，就产生一种作用在容器壁上的力，作用在单位面积上这种力的大小称为气体的压力。虽然分子本身非常微小，但是这种压力却非常显著，这说明气体对容器壁的碰撞次数很多，分子运动速度非常的大。

将一定量气体装在一定体积的容器內，在一定温度下，气体的

压力是一定的，如温度改变或者体积改变，压力就要跟着改变；也就是说气体的状态由质量(m)、体积(v)、压力(p)、温度(T)四个数量的大小来表示；它们被称为状态函数。表示p、v、T、m之间关系的数学式称为气体状态方程式。

在低压或高温下，分子距离较大，因而分子本身体积与气体所占的体积相比较是微小得可以不计；分子间作用力也是小得可以忽略不计。在这样情况下，气体的温度(T)、压力(p)、体积(v)、质量(m)等状态函数之间存在着简单的关系。这些关系是在17世纪到19世纪这段时期内由波义耳、查理、给吕萨克、阿佛加德罗等人从实验事实总结得到的。

波义耳定律(1662年) 一定量的气体，在一定温度下，其压力与体积成反比。

$$pv = k_1 \text{ (T 不变, m 不变) } \dots\dots\dots (1)$$

式中常数 k_1 决定于温度及气体的种类及质量，与压力、体积的大小无关。

查理—给吕萨克定律(1802年)

(1) 一定量气体，在恒压下，温度每升高 1°C ，气体体积的增加量与 0°C 时该气体体积之比等于一常数。不论什么气体，此常数均等于：

$$\frac{1}{273.16}^\circ$$

如 v_0 表示 0°C 时体积， v_t 表示 $t^\circ\text{C}$ 时体积，就可将上定律用下面公式表示：

$$\frac{v_t - v_0}{v_0 \cdot t} = \frac{1}{273.16}$$

$$\text{即 } v_t = v_0 \left(1 + \frac{1}{273.16} \cdot t \right) \dots\dots\dots (2_A)$$

如果我们采用绝对温度，将 $t^\circ\text{C}$ 换为 $T^\circ\text{K}$

$$\because t + 273.16 = T$$

$$\therefore (2_A) \text{ 式就可改为: } \frac{v_T}{v_0} = \frac{T}{T_0} \text{ 即 } \frac{v_T}{T} = \frac{v_0}{T_0}$$

$$\therefore \frac{v}{T} = k_2 (p \text{ 不变, } m \text{ 不变}) \dots\dots\dots (2_B)$$

式中常数 k_2 的数值仅决定于气体的压力、质量、种类、与体积温度无关。

即：一定量的气体，在压力不变下，气体的体积与绝对温度成正比。

(2) 一定量气体，在恒容下，温度升高 1°C ，气体压力的增加量与 0°C 时该气体压力之比等于一常数，不论什么气体，此常数均等于 $\frac{1}{273.16}$ 。

$$\text{即 } p_t = p_0 \left(1 + \frac{1}{273.16} \cdot t \right) \dots\dots\dots (3_A)$$

$$\text{同样，可改写为：} \frac{p}{T} = k_3 (v \text{ 不变, } m \text{ 不变}) \dots\dots\dots (3_B)$$

(3_B) 式中常数 k_3 数值决定于体积与气体的质量、种类、与压力温度无关。

换言之：一定量气体，在体积不变下，气体的压力与绝对温度成正比。

阿佛加德罗定律(1811年)，同温、同压下，相同体积的各种气体，含有相同数目的分子。

因为每一克分子的物质中都含有 $N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ 个分子，既然分子数目相同，也就是气体的克分子数相同。如果以 n 表示克分子数，将阿佛加德罗定律就可以用下式表示之：

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_1}{n_2} (p, T \text{ 不变}) \dots\dots\dots (4)$$

用图象来表示气体各基本定律 对于一定量气体， p, v, T 三个变量中，如固定其中一个，取另二个变量作为坐标，就可以在平面图上很明显地表示出这两者相互的关系。

根据波义耳定律， $p v = k_1$ ，此是双曲线方程式。如以 p 为纵坐标， v 为横坐标作图，图象如图 1 所示。因为在同一曲线的线上各点所代表的温度是相同的，所以称为等温线。不同的曲线表示不同

的温度。图 1 中 $T_3 > T_2 > T_1$ ，因为如体积相同，温度愈高，压力应该愈大。

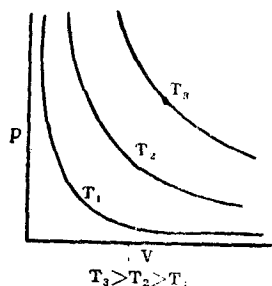


图 1 $p-v$ 图, 气体等温线

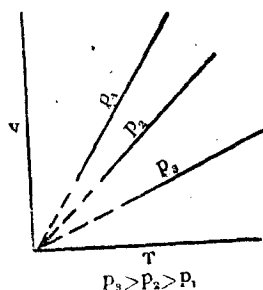


图 2 $v-T$ 图, 气体等压线

根据查理—给吕萨克定律: $V = K_2 T$, 如以体积为纵坐标, 温度为横坐标, 得到的是直线。不同的直线表示不同的压力。在同一直线上各点压力均相等, 所以称为等压线, (图 2)。图 2 中 $p_3 > p_2 > p_1$, 因为同一温度下, 压力愈小体积愈大。

同样根据 $p = k_3 T$, 以 p, T 为坐标可以画出等容线 (如图 3)。

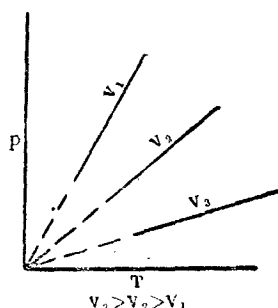


图 3 $p-T$ 图, 气体等容线

第三节 门捷列夫气体状态方程式

以上所讲的波义耳定律、查理—给吕萨克定律、阿佛加德罗定律都是将四个变量: 温度(T)、压力(p)、体积(v)、气体数量 (其大小用质量 m , 或克分子数 n 来表示) 中二个固定, 求其他二者之间的关系。门捷列夫将波义耳定律、查理—给吕萨克定律、阿佛加德罗定律结合起来得到表示 T, v, p, n 之间相互连系的方程式, (称为门捷列夫气体状态方程式):

$$pv = nRT \dots \dots \dots (5A)$$

$v/n = V$ V 为克分子体积, 上式可改为:

$$pV = RT \dots\dots\dots (5_B)$$

推导 一定量的某一种气体由状态A(p_1, v_1, T_1) 转变到状态C(p_2, v_2, T_2)。为了找出 p_1, v_1, T_1 与 p_2, v_2, T_2 之间的关系,可假设气体先由状态A(p_1, v_1, T_1) 经过等压的变化到达中间状态B(p_1, v', T_2),再由B等温变化至状态C(p_2, v_2, T_2)。

A→B 是等压的变化 (p_1 不变), 应符合查理—给吕萨克定律 (1):

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v'}{T_2} \dots\dots\dots (a)$$

B→C 是等温的变化 (T_2 不变), 应符合波义耳定律:

$$p_1 v' = p_2 v_2 \dots\dots\dots (b)$$

结合(a)、(b), 消去 v' , 得到:

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = r$$

常数 r 与气体的温度、压力、体积无关, 但是与气体的种类及质量有关。

$$\text{即 } pv = rT \dots\dots\dots (c)$$

此式称为克萊普朗方程式。(因为它首先由克萊普朗推导得出)。根据此式, 如有二种不同气体, 第一种气体的气体压力为 p_1 , 温度为 T_1 , 体积为 v_1 , 克分子数为 n_1 , 第二种气体为 p_2, T_2, v_2, n_2 , 如果这二种不同气体温度相等 ($T_1 = T_2$) 压力相等 ($p_1 = p_2$), 根据克萊普朗方程式应有下面关系:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{r_1}{r_2} \dots\dots\dots (d)$$

再根据阿佛加德罗定律, 如二种气体温度相同, 压力相同, 即:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_1}{n_2} \dots\dots\dots (e)$$

结合(e)(d)得到

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{r_1}{r_2}$$

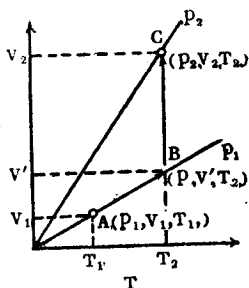


图 4 气体由状态 A (p_1, v_1, T_1) 到状态 C (p_2, v_2, T_2) $p-v-T$ 的关系