

中等专业学校試用教科書

物 理 化 学

上 册

(修訂二版)

烏溪江化工学院
北京化工学校 原編
辽宁科技大学

北京化工学校等 修訂



中国工业出版社

中等专业学校試用教科書



物 理 化 学

上 册

(修訂二版)

烏溪江化工学院
北京化工学校 原編
遼宁科技大学

北京化工学校等 修訂

中国工业出版社

本書分上、下兩冊出版；上册包括緒論、物态、热力学基础、化学平衡与相平衡、溶液等章；下冊为电化学、表面現象与吸附作用、化学动力学、膠体化学等章。

修訂后的物理化学，在大的單元和每个單元的基本內容上都較完整，同时編排上也照顧到使用时有一定灵活的要求。基础理論、公式推演及应用方面适应中專特点和教学要求。在理論联系实际和科学技术新的發展方面有所加强和补充。

本書可用作中等專業学校化工类及与化工相近类各專業的教科書，也可供化工方面中級技術人員参考之用。

本書由原杭州化工学校(現烏溪江化工学院)、北京化工学校、原瀋陽化工学校(現辽宁科技大学)等編写。这次由北京化工学校、烏溪江化工学院、北京有机化工学校、津滄化工学校、吉林化工学院及上海食品工業学校于 1961 年 4 月修訂改編。

物 理 化 学

上 冊

(修訂二版)

烏溪江化工学院 北京化工学校 辽宁科技大学 原編
北京化工学校等 修訂

中国工业出版社出版(北京佟麟閣路丙10号)

(北京市書刊出版事業許可証出字第 110 号)

北京市印刷一厂印刷

新华書店科技發行所發行·各地新华書店經售

开本 787×1092 1/16·印張 9³/₄·字数 220,000

1958 年 12 月化学工業出版社北京第一版

1961 年 7 月北京新一版·1961 年 7 月北京第一次印刷

印数 0001—12,033·定价(9-4) 0.95 元

—統一書号 15165·194(化工-11)

修訂說明

本書是烏溪江化工學院、北京化工學校與遼寧科技大學合編的“物理化學”一書的修訂本。

本書自1958年出版以來，於1960年進行過一次修訂。但該次修訂由於時限較緊，為滿足當時教學需要，沒有對全書做較大的更動。隨着教育革命和技術革命與技術革新運動的深入開展，以及各校在教學實踐中貫徹黨的教育方針，對本課程的教學積累了豐富的資料，使進一步充實和提高本書的內容具備了條件。為此，化工部組織了北京化工學校等校就本書做再一次的修訂。

在這次修訂中，緒論部分進一步加強了歷史唯物主義觀點的教育，描述了本門科學的發展與生產力發展的關係，以及社會主義制度為科學的發展提供了無限寬廣的道路。熱力學第二定律部分較前加強了對“熱死論”的批判。熵的概念除在卡諾循環的基礎上論述外，還充實了熵和熱力學幾率的关系，以加強學生對這個函數意義的了解。

化學平衡部分此次除在內容安排上有些變動外，還增加了对高壓下氣相反應和濃溶液中反應平衡問題的討論，以及運用熱力學方法對化學反應進行綜合分析的內容，以使教學與生產實踐進一步緊密聯繫，並提高學生對熱力學方法綜合運用的能力。

電化學一章關於原電池部分，在此次修訂中經與有關課程商定，一致採用了還原電位，並以“電極電位”一詞專用於還原電位，以盡量避免教學中氧化電位與還原電位的糾纏給學生學習所帶來的困難。

結合技術革命與技術革新運動發展的需要，在“化學動力學”一章中，增加了流動體系反應動力學的基本內容。

書中其他部分變動不大，有些內容或因繁瑣重複，或因超出中專教學要求，在修訂中已予精簡和刪節。此外，加強了基礎理論及其與生產實踐的聯繫，內容有所更新。同時，修訂本的選材面比較廣泛，照顧到更多類型專業通用的要求，在單元組合和內容編排上為一定的靈活運用留有余地。

由於時間比較倉促，修訂中徵求意見也不夠廣泛，加之全書審訂工作也做得不夠細緻，書中的缺點和錯誤難免存在。同時，本書的選材還不夠精練，篇幅較多。理論聯繫實際，進一步配合我國社會主義建設發展的需要，還是今後繼續努力和不斷提高教材質量的一個重要方向。希望各校師生在使用過程中，不斷對本書提出寶貴意見，以便再版時修訂。

目 录

修訂說明	1	第九节 生成热	58
緒論	5	第十节 燃燒热	61
一、物理化学的对象及內容	5	第十一节 在溶液中的热效应	62
二、物理化学發展簡史	6	第十二节 热效应与溫度的关系——基尔戈夫定律	64
三、物理化学在国民經济中的作用	8	II、热力学第二定律	66
第一章 物質状态及分子运动論	9	第十三节 引言	66
第一节 物質聚集状态	9	第十四节 热力学第二定律	67
I、气 体	9	第十五节 卡諾循环	67
第二节 气体基本定律	9	第十六节 熵	69
第三节 門捷列夫气体状态方程式	11	第十七节 隔离体系的熵变	71
第四节 混合气体性質	14	第十八节 热力学第二定律的統計性和对“热死”的批判	74
第五节 气体分子运动理論	16	第十九节 等温等压位与等温等容位	75
第六节 气体分子运动的速度	19	第二十节 理想气体的等容位与等压位	77
第七节 眞实气体及范德华方程式	20	第二十一节 过程的自發性与平衡的条件	79
第八节 气体液化与临界状态	24	習 題	80
第九节 高压气体普遍化計算法	25	第三章 化学平衡与相平衡	83
II、液 体	27	I、化学平衡	83
第十节 液体的特征	27	第一节 引言	83
第十一节 液体的密度	28	第二节 質量作用定律	83
第十二节 液体的粘度	29	第三节 化学反应等溫方程式	86
第十三节 液体的汽化与饱和蒸气压	31	第四节 标准等压位变化、标准生成等压位、化学亲和力	88
第十四节 汽化热和液体沸点的关系	32	第五节 多相反应的平衡、分解压	91
III、固 体	33	第六节 等压位变化与溫度的关系——吉布斯-亥姆荷茨方程式	92
第十五节 晶体与無定形体	33	第七节 平衡常数与溫度的关系——范特荷夫方程式	93
第十六节 晶体的内部結構	34	第八节 呂查特里原理	97
習 題	36	第九节 化学平衡計算举例	98
第二章 热力学基础	39	第十节 在高压下气体反应的化学平衡	104
I、热力学第一定律及热化学	39	第十一节 在濃溶液中反应的化学平衡	106
第一节 热力学的研究对象和方法	39	第十二节 化学反应的热力学綜合分析举例	107
第二节 基本概念	39	II、相平衡与相律	113
第三节 热力学第一定律	41	第十三节 相、組分、独立組分、自由度的意义	113
第四节 热函与热容的概念	43	第十四节 多相平衡的一般条件及相律	114
第五节 热力学可逆过程与最大功的概念	48		
第六节 理想气体在各种过程中所做的最大功	50		
第七节 化学反应的热效应	55		
第八节 盖斯定律	57		

第十五节	單組分体系——水的相圖	115	第十节	柯諾华洛夫第一定律	141
第十六节	單組分体系两相平衡时溫度与压力的关系	116	第十一节	完全互溶二元溶液的組成——沸点圖	143
第十七节	双組分体系	118	第十二节	恒沸混合物(柯諾华洛夫第二定律)	144
第十八节	三組分体系	122	第十三节	二元溶液的蒸餾	145
習題		124	第十四节	部分互溶二元溶液的液体-蒸气平衡	146
第四章	溶液	129	第十五节	互不相溶液体体系的蒸气压, 蒸气蒸餾	147
第一节	概述	129	III、非揮發性非電解質溶質的稀溶液性質		148
第二节	溶剂化理論	130	第十六节	蒸气压下降	148
I、溶解度		131	第十七节	沸点上升	149
第三节	固体溶于液体中的溶解度	131	第十八节	冰点下降	150
第四节	气体溶于液体中的溶解度	132	第十九节	渗透压	151
第五节	液体溶于液体中的溶解度	135	第二十节	利用稀溶液性質測定溶質分子量	152
第六节	固体在二种互不相溶的液体中的溶解度	136	習題		153
II、二元体系液相-气相的平衡		138			
第七节	理想溶液	138			
第八节	拉烏尔定律	138			
第九节	完全互溶二元溶液的組成与蒸气压的关系	139			

緒論

一、物理化学的对象及內容

在研究物質的不同运动形态过程中，發展了自然科学的各部門——力学、物理学、化学、生物学等等。这些不同的部門各有其研究的对象和任务。但是，既然所研究的物質世界中各种事物和現象本来是有普遍联系的，所以各門科学虽然分工，也必定互相联系，互相滲透。并且这种联系和滲透是随着人类在和自然斗争中知識的扩大和深入而增加的。

化学是这些科学部門中發展得不太早的一門，它研究的对象是化学变化。但化学变化不是和其他变化無关，它常和物理因素有联系。溫度的升高、压力的改变、光的照射、电場的作用……都可能引起化学变化，或影响已在进行的化学变化。反过来，化学变化也常伴有或导致各种物理变化。物質的这两种运动形态本来就是既有区别又有联系地相互交錯和相互影响的，因此有关的科学部門必然在分工之外还須合作，还須相互为用。就化学方面來說，罗蒙諾索夫早就（十八世紀）看到这点，他說，“沒有物理学知識的化学家，正象是純靠摸索来寻找一切事物的人。这两門科学是如此密切地联系在一起，以至兩者缺一不可不可能达到完善的地步。”事实的發展也确如罗蒙諾索夫所指出那样。在化学的各部門（無机、有机、分析化学等）已逐漸日益广泛地应用物理学上的原理、实验方法和仪器来研究和工作。

随着生产的發展和科学的进步，产生了研究整个化学領域中各現象的联系和它們的共同規律的科学——物理化学。这門科学的特点，如应当可以預料到的，是更多、更日愈广泛地应用物理学（自然也包括数学）的原理和方法来研究和解决有关化学的問題，如罗蒙諾索夫最初給它的定义^①时所指明的那样。

生产向化学提出以最适当的方式（時間、勞力、原料等的合理利用和最高的产量）来完成化学过程的要求。为适应这种要求，需要对化学过程作深入、全面的研究，这里自然涉及各种化学过程中共同的問題和一般的規律。这样，物理化学便負有解决如下問題的任务：

1. 物态轉变与化学反应中的平衡問題（化学热力学）；
2. 化学反应速度与机构問題（化学动力学）；
3. 物質存在的种种形式、内部結構、組成与性質間的联系等問題（物質結構）。

这些基本問題自然也往往是相互联系着的。它們可以說是物理化学的基本內容。为了研究或討論的方便，也可將它們另分成一些部分。按照教学上的需要和一般分章的情况，本書分为如下几章（各章的詳細內容可从目录中看到）：物态、热力学基础、化学平衡和相平衡、溶液、电化学、表面現象和吸附作用、化学动力学、膠体化学。

物理化学中研究問題的方法可分两种：热力学方法和統計学方法。热力学方法以整个宏观体为对象，以几个热力学基本定律为依据，找出宏观变化中体系的屬性間的关系而获得若干具有普遍性和实用性的結論。其重点在于能量轉換、变化方向和限度等問題，而一

^① 罗蒙諾索夫說，“物理化学是一門科学，它根据物理学的原理和实验方法来說明在复杂物体中經化学处理所發生的現象的原因”。

般不涉及物質結構、过程細節（機構）及速度等問題。統計學方法將組成宏觀體的質點（微觀體）的運動擬出一模型，據此進行統計處理，再以所得結果來解釋宏觀體的性質。這樣能夠解決上述熱力學所不能解決的問題。統計學方法在近代發展很快，應用也日愈廣泛。然而熱力學方法無論其過去在科學技術上所起的作用，或目前正在發揮的力量，都是極其巨大的，它和統計學的配合應用將會獲得更大的效果。在本書範圍內主要是用熱力學方法。

二、物理化學發展簡史

十六及十七世紀工業（特別是冶金工業）和醫藥業的發展促進了化學的發展。由於研究與冶金有關的燃燒反應、金屬氧化反應等，在1700年左右出現了燃素說。

十八世紀資本主義在英國很發達，在法國發生了資產階級革命。與此相應的工業技術的迅速發展要求科學家能正確解釋在生產中碰到的各種物理現象和化學現象。十八世紀中葉，俄國科學家羅蒙諾索夫在化學、物理及其他方面都做出不少成績。他首先指出需要用物理學的原理和方法來研究化學現象，並確定“物理化學是一門科學”。從金屬氧化反應的研究他發現了質量不滅定律，批判了燃素說。他還指出能量與運動的守恆，提出關於原子和分子的概念等。

十八世紀後半期英國開始了產業革命，使手工業的操作逐漸向機械工業過渡。紡織、染色、金屬加工、玻璃、油脂工業等的發展促進了基本化學工業的迅速發展，因而醞釀和促成了十九世紀初開始的化學發展上的躍進。1804年道爾頓的原子論確立。恩格斯指出^①，“化學中的新時代是從原子論開始的。”

十九世紀的科學從蒐集材料進入了整理材料的階段。這個世紀的上半葉化學家從事了平衡方面的研究，創立了電化學和熱化學的基本定律（1834年法拉第電解定律，1842年蓋斯定律）。布郎運動的發現（1826年）証實了分子的真實性。焦耳、馬克斯威的工作確立了分子運動論。十九世紀歐洲各國及美國都使用了機器，人們要求解決熱和機械功的轉換問題。1842年左右焦耳和邁耶爾發現熱功當量關係，熱力學第一定律得以確定。1850～1851年克勞修斯和凱爾文提出熱力學第二定律。十九世紀中葉自然科學的進步是很大的。恩格斯說^②，“……大約就在這個時候，經驗的自然科學達到了如此的發展，並且獲得了如此輝煌的成果，以致不但完全克服十八世紀機械論的片面性成為可能，而且自然科學本身也因為說明了自然界本身中所存在的各個研究部門（力學、物理學、生物學等等）之間的聯繫而由經驗科學變成了理論科學”。

十九世紀下半葉及二十世紀初期，現代冶金工業和化學工業已具雛型。轉爐和平爐煉鋼、電解制鋁都已成功。在歐洲（特別是德國）出現酸、鹼、鹽制備以及染料、醫藥、有機制備等方面的現代化的化學工業。生產的這種發展使物理化學在此時期也獲得了大丰收。1869年門捷列夫發表了周期律，這在自然科學及哲學上都有重大意義。1861年布特列洛夫的化學結構理論使人們對物質的化學結構及化學價的本性得到正確的認識。1876年吉布斯確定了多相平衡的基本定律。1884年范特荷夫的稀溶液理論及1886年拉烏爾定律為理想溶液理論打下了基礎。1887年阿倉累尼烏斯提出電離學說。1887年呂查特理原理為化

^① 恩格斯，自然辯證法，人民出版社1957年版，248頁。

^② 同上，161頁。

学平衡提供了一般性的規律。可以說，到十九世紀末，物理化学基础已經奠定。

二十世紀初放射性發現，科学家跳出經典物理学的圈子，开始了对微观物体的研究。1900年普郎克創立量子論，1902年吉布斯的統計力学書出版。量子力学应用于化学使人們对分子、原子的結構及化学鍵的認識有所深入。

在热力学方面，第三定律也是本世紀初提出的（能斯特，1906）。

在电化学方面，苏联弗魯姆金院士及其学派在电極过程动力学方面的工作获得了丰硕的成果。强电解質理論方面有了德拜-尤格爾的理論，但不适用于濃溶液。关于在工業上有重要用途的高分子量电解質的电化学，現正开拓和發展。

庫尔納科夫及其学派在物理化学分析方面的工作和成就对化学工業和冶金工業以及与此有关的研究工作起着重大的作用。

化学动力学在本世紀得到較以前更多的注意。絕對反应速度理論（M.波蘭尼，1935；H.愛林，1935；及其他人）在原則上提供了从反应物質本身的一些基本性質来計算反应速度的方法。由于实验技术的改进、新技术（如示踪原子）的应用，反应機構的研究也大有进展。鏈式反应、催化及与之密切相关的表面現象和吸附作用方面都进行了大量的工作，特别是在苏联。

本世紀物理化学的發展有若干有利条件，如上世紀奠定的基础、物理学上許多重大成就等。應該特別提出的是本世紀出現了社会主义国家，这在人类历史上不但就政治上說是新的組織、新的力量，就是在其他方面，包括生产和科学技术，也是新生的偉大力量。社会主义国家的生产和科学技术發展的速度和規模是資本主义国家所不能相比的。經過四十几年，苏联在科学技术上便已赶上和正在超过美国，其他社会主义国家也正在按原有基础和其他具体情况而迅速前进。物理化学的發展也是这样。

从这种形势可以預見物理化学在我国發展的前途。解放以前，我国处于半封建半殖民地的状态，物理化学和其他科学一样，在我国不可能期望有什么發展。不过，就在那种艰难困苦的环境里，我国科学家还是作了一番努力，还是有些成就。以物理化学來說，也曾有相当数量的論文發表。

解放后，科学在和迅速發展的生产相互推动下飞躍發展着。学校和科学研究機構迅速增多和扩大，科学技术在有組織有计划地前进。物理化学及有关的工作已取得若干成就，例如，分子結構的理論、多金屬矿石的綜合利用、某些合金的制备及研究等方面都有优秀的成績。

自1958年以来，我国国民經濟的發展出現了持續大躍进的局面，化学科学和化工生产也得到了飞躍發展。技术革命与技术革新运动蓬勃开展，在化工生产上湧現了大量新工艺、新技术，并日益广泛地应用到生产实践上去。在貫徹党的建設社会主义总路綫方面，取得了显著成就。这些科学技术的發展在很多方面都与物理化学这个科学部門有关，同时生产的飞躍發展也不断地向本門科学提出大量新的課題。

科学的發展無論是过去或現在，在世界范围或在我国，并不常是一帆風順的。这里有唯心主义和唯物主义的斗争。物理化学也一样，例如，布特列諾夫的化学結構理論是和化学結構的“类型論”、不可知論等唯心观点斗争的結果；热力学第二定律的脚跟后紧随着“热死論”的唯心夢囈。

科学工作者必須学习哲学，学习馬列主义。学习物理化学同样也不能离开辯証唯物主

义，这是很明显的了。

三、物理化学在国民经济中的作用

化学工业和与化学有关的工业（包括冶金）是国民经济中最重要的一环之一，而作为研究化学现象的一般规律的物理化学，对任何涉及化学过程的工作自然都有密切关系。物理化学从不同的化学现象和过程中抽出共同规律，总结成理论，反过来就可以用这些理论来指导涉及化学过程的各种生产实践。

无论化学工业或冶金生产都必须考虑有关过程的必需的、最适宜的条件，计算可能的最大产量，制定生产流程。在这些工作中，都离不开物理化学。因为，它们总要涉及物态转变、化学平衡、反应速度等问题，而这些问题正是物理化学研究的范围，有关的规律须由物理化学提供，许多重要数据须用物理化学方法取得。

酸、碱、盐工业向来被认为是标志着一个国家化学工业发展的水平。而这些工业也正是紧紧依靠物理化学而建立、改进和发展起来的。从反应的开始到产品的加工都伴有物理化学问题——需要催化剂否？什么温度和压力最适宜？在所选定条件下平衡的情况怎样（产量问题）？制造过程中和产品加工中还有蒸馏、浓缩、萃取、结晶等过程。这些过程也涉及物理化学问题，需要物理化学的指导。

上述若干问题与物理化学的关系在石油工业中也极其显著。在这里相平衡、催化作用等问题特别重要。

随着生产和科学的发展以及人民生活水平的提高，有机合成工业在国民经济中的地位日益重要，其中合成塑料的应用和发展是众所周知的。在这里，正如其他有机物的制备一样，分子结构及其与物质性能的关系的法则是个关键性的问题。苏联科学院院长 A. H. 涅斯米扬诺夫指出，“关于这些法则的知识可以使我们有意识地、有目标地而不只是经验地按着已知的工业情况来合成各种物质与材料”。而这种知识的获得也有赖于物理化学研究。

冶金过程处处都有物理化学变化。从选矿到金属的熔炼、精炼到铸锭和加工，都会涉及物理化学问题。浮选选矿涉及选矿药剂的分子结构、表面现象等问题。焙烧、烧结、熔炼、精炼等过程中有氧化、还原、蒸发、溶解等等错综复杂的反应。浇铸和加工过程中也不仅是发生单纯的物理变化。水法冶金、电解制取和精炼等过程更不用说了。要解决与这些过程有关的物理化学变化的方向、限度（平衡）、速度等问题，从而选择条件、确定工艺流程、控制反应、提高劳动生产率，就要用到物理化学。

冶金过程从作为一种技艺变为一门科学才是近几十年来的事。在这种转变中，可以毫不夸大地说，物理化学的应用是主要的关键。现在，冶金科学正日益密切地在物理和物理化学协助之下前进。

综上所述，物理化学的研究与国民经济的发展有着密切的联系。

348
866-02

第一章 物質狀態及分子运动論

第一节 物質聚集狀態

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（溫度及压力）。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的不同。

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，無一定形狀，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狀和体积，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，液体內部虽不象固态那样規則，但亦不象气态那样混乱無秩序；因此表現出来它有一定体积，形狀随容器形狀而定，較难压缩。

外界条件（溫度、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 将它加热在它熔化以前就分解为 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，反之它們都要放出部分热量。

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，作用在單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，但是各种压力却非常显著。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。

將一定量气体裝在一定容积的容器內，在一定溫度下，气体的压力是一定的，如溫度改变或者体积改变，压力就要跟着改变；也就是說气体的状态由質量(m)、体积(v)、压力(p)、溫度(T)四个数量的大小来表示；它們被称为状态函数。表示 p、v、T、m 之間关系的数学式称为气体状态方程式。

在低压或高溫下，分子距离較大，因而分子本身体积与气体所占的体积相比較是微小得可以忽略不計；分子間作用力也是小得可以忽略不計。在这种情况下，气体的溫度(T)、压力(p)、体积(v)、質量(m)等状态函数之間存在着簡單的关系。这些关系是在 17 世紀到 19 世紀这段时期內由波义耳、查理、給呂薩克、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，在一定溫度下，其压力与体积成反比。

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

式中常数 k_1 的数值仅决定于溫度及气体的种类及質量与压力、体积的大小無关。

查理-給呂薩克定律 (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： $\frac{1}{273.16}$ 。

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：

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

即
$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{1}{273.16} \cdot t \right) \quad (1-2a)$$

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

$$t + 273.16 = T$$

\therefore (1-2a) 式就可改为： $\frac{v_t}{v_0} = \frac{T}{T_0}$ 即 $\frac{v_t}{T} = \frac{v_0}{T_0}$

\therefore
$$\frac{v}{T} = k_2 \text{ (} p \text{ 不变, } m \text{ 不变)} \quad (1-2b)$$

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： $\frac{1}{273.16}$ 。

即
$$p_t = p_0 \left(1 + \frac{1}{273.16} \cdot t \right) \quad (1-3a)$$

同样，可改写为：
$$\frac{p}{T} = k_3 \text{ (} v \text{ 不变, } m \text{ 不变)} \quad (1-3b)$$

(1-3b) 式中常数 k_3 数值仅决定于体积与气体的质量、种类，与压力温度无关。

换言之：一定量的气体，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。因此，如果以 n 表示克分子数，则按阿佛加德罗定律就可得：

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_1}{n_2} \text{ (} p, T \text{ 不变)} \quad (1-4)$$

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，取另二个变量作为座标，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 1-1 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 1-1 中 $T_3 > T_2 > T_1$ ，因为如体积相同，温度愈高，压力应该愈大。

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

1-2)。圖 1-2 中 $p_3 > p_2 > p_1$ ，因为同一溫度下，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綫 (如圖 1-3)。

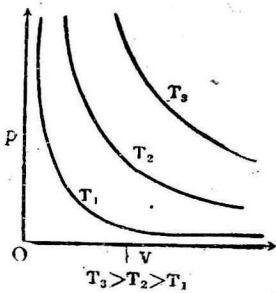


圖 1-1 p-v 圖，气体等溫綫

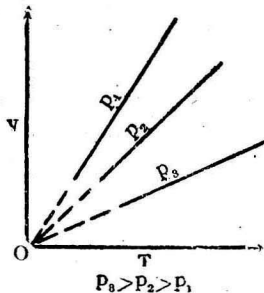


圖 1-2 v-T 圖，气体等压綫

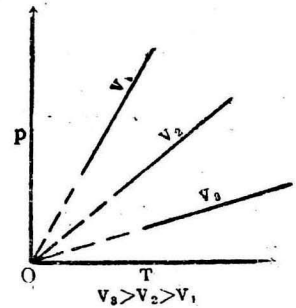


圖 1-3 p-T 圖，气体等容綫

第三節 門捷列夫气体状态方程式

以上所講的波义耳定律、查理-給呂薩克定律、阿·佛加德羅定律都是將四个变量：溫度(T)、压力(p)、体积(v)、气体数量(其大小用質量 m，或克分子数 n 来表示)中二个固定，求其他二者之間的关系。門捷列夫將波义耳定律、查理-給呂薩克定律、阿·佛加德羅定律結合起来得到表示 T、v、p、n 之間相互連系的方程式(称为門捷列夫气体状态方程式)：

$$pv = nRT \tag{1-5a}$$

$$v/n = \bar{v}$$

V 为克分子体积，上式可改为：

$$p\bar{v} = RT \tag{1-5b}$$

推导 1 克分子的某一种气体由状态 A (p_1, V_1, T_1) 轉变到状态 C (p_2, V_2, T_2)。为了找出 p_1, V_1, T_1 与 p_2, V_2, T_2 之間的关系，可假設气体先由状态 A (p_1, V_1, T_1) 經过等压的变化到达中間状态 B (p_1, V', T_2)，再由 B 等溫变化至状态 C (p_2, V_2, T_2)。

A→B 是等压的变化 (p_1 不变)，应符合查理-給呂薩克定律(1)：

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V'}{T_2} \tag{a}$$

B→C 是等溫的变化 (T_2 不变)，应符合波义耳定律：

$$p_1 V' = p_2 V_2 \tag{b}$$

結合(a)、(b)，消去 V' ，得到：

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = R \tag{c}$$

即 $p\bar{v} = RT \tag{1-5b}$

再將 $\bar{v} = \frac{V}{n}$ 代入(1-5b)即得(1-5a)式：

$$pv = nRT \tag{1-5a}$$

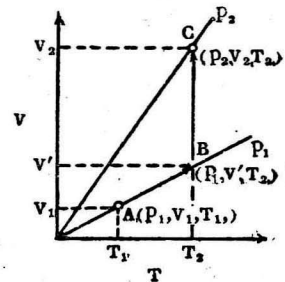


圖 1-4 气体由状态 A (p_1, V_1, T_1) 到状态 C (p_2, V_2, T_2) p-v 关系

气体常数 R 气体常数(R)的数值与气体的溫度、压力、体积、种类、質量均無关，它的大小只决定于所采取的單位。它的單位、数值、物理意义分別討論如下：

R 的單位:

$$\therefore R = \frac{pV}{nT}$$

$$\therefore (R \text{ 的單位}) = \frac{[\text{压力單位}][\text{体积單位}]}{[\text{克分子}][^{\circ}\text{K}]}$$

$$= \frac{\frac{[\text{力的單位}]}{[\text{長度單位}]^2} \times [\text{長度單位}]^3}{[\text{克分子}][^{\circ}\text{K}]} = \frac{[\text{力的單位}][\text{長度單位}]}{[\text{克分子}][^{\circ}\text{K}]}$$

$$= \frac{[\text{功的單位}]}{[\text{克分子}][^{\circ}\text{K}]}$$

R 的数值:

(1) 以公升-大气压表示:

当 $p_0 = 1$ 大气压 $T_0 = 273.16^{\circ}\text{K}$ $n = 1$ 克分子时

$$V_0 = 22.415 \text{ 升}$$

即
$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \times 22.415}{273.16} = 0.08206 \text{ 升} \cdot \text{大气压} / \text{克分子} \cdot ^{\circ}\text{K}$$

(2) 以尔格表示:

当压力用 C. G. S 制單位时, 知道 1 大气压等于 76 厘米汞柱高, 那么

$$p_0 = 76.0 \times 980.66 \times 13.595 = 1.0132 \times 10^6 \text{ 达因} / \text{厘米}^2.$$

而 1 克分子气体在此情况下为 22415 毫升

因此我們有

$$R = \frac{1.0132 \times 10^6 \times 22415}{273.16} = 8.314 \times 10^7 \frac{\text{尔格}}{\text{克分子} \cdot ^{\circ}\text{K}}$$

或 $R = 8.314 \text{ 焦耳} / \text{克分子} \cdot ^{\circ}\text{K}$

(3) 以卡表示:

由于 1 卡 = 4.184×10^7 尔格

故
$$R = \frac{8.314 \times 10^7}{4.184 \times 10^7} = 1.987 \text{ 卡} / \text{克分子} \cdot ^{\circ}\text{K}$$

R 除了以上的單位和数值外, 尚可采取其他的單位。根据情况不同应该选用不同單位。值得注意的是: 將 R 代入公式計算时, 必須 R 的單位与公式中其他各項的單位吻合。

R 的物理意义: 將 1 克分子气体裝在一个帶有活塞的气缸內, 并假設活塞与容器壁無摩擦, 气体由 $T^{\circ}\text{K}$ 升高至 $(T+dt)^{\circ}\text{K}$, 如果气体压力不变, 气体就要因溫度升高而膨脹, 使活塞升高 dh 。

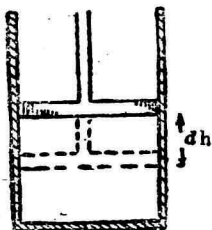


圖 1-5 气体等压膨脹簡圖

在这种情况下气体等压膨脹所作的功, 应该等于作用在活塞上的力(F) 乘上活塞移动的距离(dh);

$$A = F \cdot dh$$

$$\therefore p = \frac{F}{S} \quad (S \text{ 为活塞的橫截面积, } p \text{ 为气体压力)}$$

$$\therefore A = p \cdot sdh = p \cdot dv \quad (\because sdh = dv \text{ } dv \text{ 为气体体积的变化量})$$

將(1-5 a) 式在 p 为常数的条件下微分得到:

$$pdv = nRdT$$

$$p\Delta v = nR\Delta T$$

∴ 当 $\Delta T = 1^\circ\text{K}$, $n = 1$ 克分子, R 就等于 $p\Delta v$

所以 R 就等于 1 克分子气体, 温度升高 1°K , 等压膨胀所作的功。

門捷列夫气体状态方程式的应用 維克多-梅耶法测气体或蒸气的分子量

按 (1-5 a) 式 $pV = \frac{g}{M}RT$ 。如我們能测出一定質量(g)的某种气体在温度(T)、压力(p)下的体积(v), 就可以利用此公式計算它的分子量M。这就是維克多-梅耶法的基本原理, 其装置与测定方法如下:

秤得一定量的液体于小玻璃泡內。使小玻璃泡下落在密閉的管内受热气化。將管中空气排挤入量气管, 排出空气的体积等于蒸气的体积。从量气管的刻度可以讀出被排出的气体体积, 記下测量时气体的温度与压力即可計算出分子量的近似值。

例 1. 在維克多-梅耶装置內蒸發 0.110 克 $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$, 排出的空气体积为 27.0 厘米³(在温度为 26.1°C 压力为 743mm、Hg 下测得), 求此 $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ 的分子量及 n 的数值。

$$\begin{aligned} \text{解: } M &= \frac{gRT}{pv} = \frac{0.110 \times 0.08205 \times 299.2}{\frac{743}{760} \times 0.0270} \\ &= 102 \text{ 克/克分子} \end{aligned}$$

$$\therefore M = 14n + 2$$

$$\therefore n = 7$$

理想气体与真实气体的概念 波义耳定律、查理-給呂薩克定律、阿佛加德罗定律 以及由这些定律綜合得到的門捷列夫方程式, 并不是完全准确的。按公式計算出結果与实验值存在着偏差。并且压力愈大, 或者温度愈低, 这种偏差愈大。

例如根据波义耳定律, 一定量的气体, 温度不变, pV 应等于常数, 但是从表 1-1 可以看到实验值并不等于常数。在低压下这种偏差是不大的(压力在 1~10 大气压, 对于多数气体誤差大概在 5% 左右)。但压力增大到 1000 大气压, 誤差差不多达到实验值与計算值的 2 倍。

我們把在任何温度及压力的条件下完全符合各气体基本定律的气体称为理想气体。

各种气体在不同压力下对波义耳定律的偏差(0°C)

表 1-1

P (大气压)	pv			
	H ₂	N ₂	O ₂	空 气
1	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
100	1.0690	0.9941	0.9265	0.9730
200	1.1330	1.0483	0.9140	1.0100
500	1.3565	1.3900	0.1560	1.3400
1000	1.7200	2.0685	1.7355	1.9920

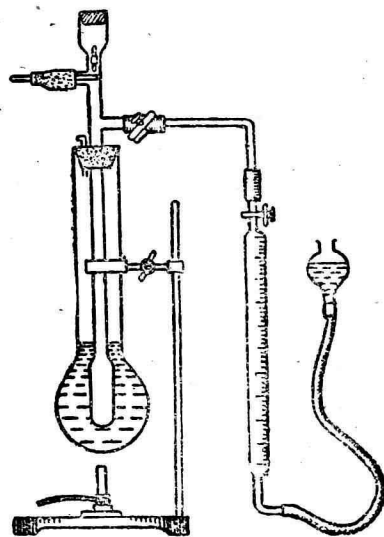


圖 1-6 維克多-梅耶法测气体或蒸气之分子量

式(1-1)至式(1-5)統称为理想气体公式，由于一切气体都不是理想气体，所以运用这些公式計算都只是近似准确，在常溫、常压下誤差是不大的。

第四节 混合气体性質

道尔顿分压定律(1801年) 設在某一溫度(T)下，体积为(v)的容器內裝有 i 种气体，它們克分子数各为 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ ，此混合气体所产生的压力为 p, p 称为总压力。

如果在此容器中，在相同溫度下，只有一种气体单独存在，这样各个气体所产生的压力分别为 $P_1, P_2, P_3, \dots, P_i$ ，称为各个組分的分压。

分压就是指混合气体中，某一气体单独存在，并占有混合气体所占有的体积，及溫度与混合气体相同的情况下，所产生的压力，称为此組分之分压。

总压与分压的关系，道尔顿由实验得出：

理想气体混合物的总压等于各組分的分压之和。

即
$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_i \tag{1-6a}$$

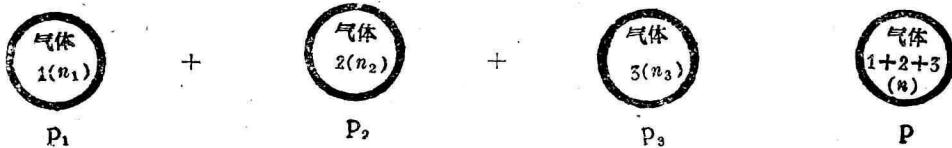


圖 1-7 总压与分压的关系示意图

由于：

$$\begin{aligned}
 P &= P_1 + P_2 + P_3 \\
 \left. \begin{aligned}
 P_1 &= \frac{n_1 RT}{v} \\
 P_2 &= \frac{n_2 RT}{v} \\
 \dots\dots\dots \\
 P_i &= \frac{n_i RT}{v}
 \end{aligned} \right\} \tag{a}
 \end{aligned}$$

$$\therefore P = P_1 + P_2 + \dots\dots\dots + P_i = \frac{n_1 RT}{v} + \frac{n_2 RT}{v} + \dots\dots + \frac{n_i RT}{v}$$

即
$$P = \frac{RT}{v} (n_1 + n_2 + \dots\dots + n_i) \tag{b}$$

將(n)中各式被(b)式除之得到：

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{P_1}{P} &= \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots\dots + n_i} \\
 \frac{P_2}{P} &= \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots\dots + n_i} \\
 \dots\dots\dots \\
 \frac{P_i}{P} &= \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots\dots + n_i}
 \end{aligned} \right\} \tag{c}$$