

量和单位丛书

10

天和 编

物理化学和分子物理学的量和单位

量出版社

量和单位丛书(10)

物理化学和分子物理学 的量 and 单位

刘天和 编

计 量 出 版 社

1984·北 京

量和单位丛书(10)

物理化学和分子物理学的量和单位

刘天和 编

—♦—

计量出版社出版

(北京和平里11区7号)

北京计量印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

—♦—

开本 787×1092 1/32 印张 2 3/4

字数 61 千字 印数 1—15 000

1984年7月第一版 1984年7月第一次印刷

统一书号 15210·307

定价 0.39 元

说 明

为了贯彻1981年7月14日经国务院批准的、由中国国际单位制推行委员会颁布的《中华人民共和国计量单位名称与符号方案(试行)》,“全国量和单位标准化技术委员会”提出了有关量和单位的15项国家标准(即GB 3100, GB 3101及GB 3102.1—13),并已于1982年5月至7月先后经国家标准局批准发布(1983年7月1日起实施),我们现在组织上述国家标准的起草人员编写了这套《量和单位丛书》,供各有关科学研究、文化教育、新闻出版、国防建设、国内外贸易、工农业生产、经济管理及政府机关人员使用参考。

对本丛书的意见,请寄北京市邮政 2112 信箱 SI 办公室。

中国国际单位制推行委员会办公室

1983年4月

目 录

一、引 言	(1)
二、几个有关的基本概念	(2)
三、化学反应进度	(8)
四、化学热力学量及其有关问题	(10)
五、化学动力学量及其有关问题	(40)
六、电化学量及其有关问题	(52)
七、量 pH	(68)
附 录 物理化学和分子物理学的一些量的 名称和符号	(72)

一、引言

国家标准局于1982年发布了有关量和单位的15项基础国家标准,并规定从1983年7月1日起实施。GB 3102.8—82《物理化学和分子物理学的量和单位》是其中之一。

在GB 3102.8—82中,贯彻了1981年7月14日经国务院批准、由中国国际单位制推行委员会颁布的《中华人民共和国计量单位名称与符号方案(试行)》。标准除增加8—28.1反应进度和8—51.1化学反应速率两个量外,等效采用了ISO的国际标准ISO31/8《物理化学和分子物理学的量和单位》

(1980年第二版)。量和单位的中文名称参考了IUPAC和一些国家特别是使用汉字的国家的有关标准和资料。在不与国际标准发生矛盾和不影响科学性的情况下,采用约定俗成的原则,尽量沿用我国已习惯的量和单位的名称。此标准的征求意见稿曾发送到有关部门、省市自治区、高等院校和有关专家广泛征求意见。定稿时,全国量和单位标准化技术委员会第五分委员会认真考虑了各方面的意见。此标准经1982年3月在南宁召开的全国量和单位标准化技术委员会会议通过。

本书对标准涉及到的一些具体的量、单位和术语作了扼要的讨论。对标准没有明确提到,然而在物理化学中又必定会碰到的一些量、单位和有关术语,我们根据IUPAC最近公布的一些文件也作了扼要的介绍。这些内容,希望能对读者正确使用国家标准,了解国际上的有关标准有所帮助。

在本书的编写过程中，我们特别参考了L.M. McGlashan教授的有关著作。

二、几个有关的基本概念

1. 物质的量^[1-3]

物质的量 (amount of substance) 是在量纲上独立的7个基本量之一，是化学中极其重要的量，但并不是所有的化学化工科技工作者都很了解它。因此，有些问题需要在这里扼要地讨论一下。

首先要注意的是，物质的量在量纲上是独立的，它不是由其它量导出来的。其次要注意的是，对物质B来说，它的物质的量 n_B 与它的质量 m_B 并不相同。当然物质B的物质的量 n_B 与它的质量 m_B 都与温度和压力无关，物质B的物质的量 n_B 也比例于它的质量 m_B ，但是两者相似之处仅此而已。在一般情况下，不同物质的物质的量之比，并不等于它们的质量之比。例如， H_2 与 O_2 的物质的量之比，并不等于 H_2 与 O_2 的质量之比，即 $n(H_2)/n(O_2) \neq m(H_2)/m(O_2)$ 。第三要注意的是，如同其它所有量的定义一样，物质的量 n 的定义与它的单位的选择无关，特别是与它的单位摩尔(mol)的选择无关。因此，将物质的量 n 称为“摩尔数”，这好比将质量 m 称为“千克数”，将长度 l 称为“米数”一样，显然是不正确的。今后不应该再将物质的量 n 称为“摩尔数”。最后要注意的是，物质B的物质的量 n_B 比例于物质B的特定单元的数目(number of specified entities) N_B ，即 $n_B = (1/L)N_B$ 。式中 L 称为Avogadro (阿伏加德罗) 常数 (见8—4.1●)。特定单元在GB3102.8—82中称为基本单元 (见8—3a)。在

● GB 3102.8—82 的项号，下同。

使用物质的量这一量时，基本单元必须加以指明，可以是原子、分子、离子、原子团、电子、光子及其它粒子，或是这些粒子的特定组合。我们说的特定组合，不必局限于那些已知的或者想象存在的独立单元，或含整数原子的组合。因此，

我们说 $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\left(\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2\right)$, $(\text{H}_2 + 0.234 \text{O}_2)$, $(0.075 {}^6\text{Li}$

$+ 0.925 {}^7\text{Li})$, $\text{C}(\text{s})$, $\text{HgCl}(\text{s})$, $\text{Fe}_{0.91} \text{S}(\text{s})$, $\frac{1}{5} \text{MnO}_4^- (\text{aq})$ 或

者 $(\text{KCl} + 123.4 \text{H}_2\text{O}) (\text{l})$ 的物质的量，都是严格正确的。但是如果我说“氯化汞(I)的物质的量”，那么就不明确了。因此，当在具体使用物质的量这一量时，必须用B的化学式指明基本单元。

B的化学式，不仅在说到B的物质的量时必须一直要给出，而且在说到含有物质的量的任何导出量，例如物质的量浓度（见8—13.1）、质量摩尔浓度（见8—16.1）、物质的量分数（摩尔分数）（见8—15.1）、摩尔量、偏摩尔量或化学反应速率时都必须要一直给出。

最后顺便说一下有关物质的量的名称问题。从上面的讨论我们知道，物质的量这一量的名称中的物质(substance)，决不是一般的物体或物，而是指原子、分子、离子、原子团、电子、光子及其它粒子，或是这些粒子的特定组合，例如， $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 或 $\left(\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2\right)$ 。有些同志（也包括作者在内）

为了使物质的量的概念易为人们理解，或出自整个量的名称的“合理的”规范化，想给物质的量取一个更恰当的替换名称。1979年11月在武昌召开的全国国际单位制讨论会审定《国际单位制及使用方法》时，集中地讨论了关于物质的量的替换名称问题。当时提出许多名称，例如“物量”、“物元

量”、“堆量”、“累量”、“批量”等。但是经过反复仔细研究，认为从科学概念上来说，这些“名称”不仅表达不出物质的量的本来含义，而且还可能使人们产生种种误解。例如，西瓜算不算是物体或物？一堆西瓜可不可以用象“物量”、“物元量”、“堆量”、……等这类的名称来表述？不言而喻，当然不能在这种意义上使用物质的量这一量。另外，这些“名称”不便于与CGPM, IUPAP, IUPAC和ISO等国际文件互译，会为国际交流带来不必要的麻烦。现在所有使用汉字的国家和地区，采用的都是物质的量这一名称，或者与其近似的名称（例如日本采用的是“物質の量”或“物質質量”）。因此，我国采用物质的量这一名称，不仅相对来说含义比较确切，而且有利于汉字名称的国际标准化。在国外也有一些人提出不同的替换名称，例如“psammity”，“ontcount”，“metromoriance”，“chemiance”和“chemical amount”等^[1]。但是这些“名称”没有一个为CGPM, IUPAC, IUPAP, ISO或任何一个国家所接受。定一个量的名称是一件非常严肃的事情。如果考虑不周，对一个量的名称定得不恰当，将会产生长久的不良后果。在ISO没有提出替换名称以前，我国沿用“物质的量”这一名称，是符合国际标准的，是妥当的。

2. 两物质的量的比值

前面讨论过，物质B的物质的量 n_B 定义为比例于物质B的基本单元的数目 N_B ，即 $n_B = (1/L)N_B$ ，比例系数为Avogadro常数的倒数。因此，两种物质的物质的量的比值，可以由测量基本单元数目的相应比值的任何一种方法来测量^[1]。

最基本的一种方法也是最精确的方法，是应用天平和质谱仪。对于已经精确知道核素组成的样品，应用这种方法能以 10^{-9} 的精确度进行测量。对于只是假设具有天然核素组成

的元素，可得到的精确度低于 10^{-6} 。

测量两物质的量的比值的第二种方法，是应用测量气体 pV 极限值的方法。当然这种方法只适用于气体物质。

对于气体物质 A 的样品和气体物质 B 的样品（不必是与 A 不同的物质），两者的物质的量的比值 n_B/n_A ，可以由在某恒定温度下测量每一种样品的 pV 积与 p 的函数关系，然后应用下列关系式来确定

$$n_B/n_A = \{A_B(T_B)/A_A(T_A)\} / (T_A/T_B) \quad (2-1)$$

式中

$$A = \lim_{p \rightarrow 0} (pV), \quad (T \text{ 为常数}) \quad (2-2)$$

这种方法在压力降低的整个实验范围内，物质 A 要象是一群独立的分子 A，而物质 B 要象是一群独立分子 B，否则就会给出不可靠的结果。例如，对于碘的蒸气，只有在 I_2 分子没有明显地解离成原子的温度和压力下，才可以应用这种方法测量 $n(I_2)$ 。

测量两物质的量的比值的第三种方法，是应用测量稀薄溶液依数性质的方法。对于溶质 B 溶解在质量 $m_A(\alpha)$ 的溶剂 A 的极稀薄的溶液 α 和溶质 C 溶解在质量 $m_A(\beta)$ 的同一溶剂的极稀薄的溶液 β ，则溶质 B 和溶质 C 的物质的量的比值， $n_C(\beta)/n_B(\alpha)$ ，可以根据稀薄溶液的定律由下列关系式得到

$$n_C(\beta)/n_B(\alpha) = r m_A(\beta)/m_A(\alpha) \quad (2-3)$$

式中 r 为溶剂蒸气压降低、结冰温度降低或沸点升高（当溶质为非挥发性物质时）的比值，或者为溶液渗透压（力）的比值。

这种方法在溶液越来越稀薄的整个实验范围内，溶质 B 要象是一群独立地溶解的分子 B，而溶质 C 要象是一群独立地溶解的分子 C，否则就会给出不可靠的结果。例如，对于

溶解在水中的醋酸，只有在溶液不是稀薄到能使醋酸与水分子发生明显的反应生成 CH_3COO^- 和 H_3O^+ ，从而获得良好的外推的情况下，才可以应用这种方法测量 $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ 。对于溶解在水中的 KCl 、 NaCl 和 H_2SO_4 等物质，这种方法不会直接得到 $n(\text{KCl})$ 、 $n(\text{NaCl})$ 和 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 等，而是 $2n(\text{KCl}) = n(\text{K}^+) + n(\text{Cl}^-)$ ， $2n(\text{NaCl}) = n(\text{Na}^+) + n(\text{Cl}^-)$ 和 $3n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_3\text{O}^+) + n(\text{SO}_4^{2-})$ 等。

测量两物质的量的比值的第四种方法是应用电解。对于在电极上能够定量地发生的反应，两物质的量的比值，可以根据电量加以确定。例如，在阴极上以电量 $Q(\text{Ag})$ 沉积出银，而以电量 $Q(\text{Cu})$ 沉积出铜，则沉积出的物质的量

$n(\text{Ag})$ 和 $n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right)$ 的比值由下列关系式给出

$$n(\text{Ag})/n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right) = Q(\text{Ag})/Q\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right) \quad (2-4)$$

测量两物质的量的比值的方法还可以应用化学分析。分析的方法可以用容量分析或重量 (gravimetric) 分析。例如，以过量的硝酸银加入到氯化镁的溶液中，沉淀出氯化银。在含有过剩 Ag^+ 的溶液中， AgCl 的溶解度很小，如果将其忽略不计，那么沉淀出的 AgCl 的物质的量 $n(\text{AgCl})$ 就等于在氯化镁溶液中的物质的量 $n\left(\frac{1}{2}\text{MgCl}_2\right)$ 。

3. 关于形容词“摩尔”

在一个广延量名称前的形容词“摩尔(的) (molar)”，只限于“除以物质的量”的意义。例如，摩尔体积是体积除以物质的量。广延量的符号上加下标 m ，代表相应的摩尔量。

例:

体积	V	摩尔体积	$V_m = V/n$
热容	C	摩尔热容	$C_m = C/n$

“在不致发生误解时”，下标 m 常常省略。

根据上述原则，摩尔体积 V_m ，摩尔热容 C_m 或者任何其它摩尔量名称中的形容词“摩尔”，不应该理解成物质的量的 SI 单位的摩尔(mole)，不应该将象摩尔体积和摩尔热容等摩尔量名称中的形容词“摩尔”理解成为“每摩尔(mol^{-1})”的意思。因为任何一个量的定义不应该包含或暗含某个特定单位。在广延量名称前的形容词“摩尔”只能够理解成为每单位物质的量的意思，至于物质的量选用什么单位，完全是任意的，它不是定义摩尔量的条件。

CGPM, ISO, IUPAP 和 IUPAC 所选用的形容词“摩尔(的)(molar)”是一个最不妥当的形容词，因为它很容易使人与单位摩尔(mole)联系起来，产生误解。E. J. Le Fevre 曾建议用一个替换形容词“substantial”，但是这个建议没有为任何国际组织所采纳。经济发达国家一般都是采用形容词“摩尔(的)(molar)”。日本采用的是“モル”，例如，“モル体积”。为了与一般国家一致，特别是与 ISO 国际标准 ISO31/8 一致，以便于进行国际交流，我国采用形容词“摩尔(的)”是合适的。

最后要指出的是，摩尔电导率这一名称中的形容词“摩尔”与上述的意义不同，它表示电导率除以物质的量浓度(见 8—50.1)。

4. 偏摩尔量

偏摩尔量的名称中的复合形容词“偏摩尔(partial molar)”与上述形容词“摩尔”的意义相似。设 X 代表系统的某种广延量，而 X_B 代表物质 B 的某种偏摩尔量，则偏摩尔

量的定义为

$$X_B = (\partial X / \partial n_B)_{T, p, n_C, \dots} \quad (2-5)$$

对于纯物质 B, 偏摩尔量 X_B 和摩尔量 $X_m (= X/n)$ 是相同的。纯物质 B 的偏摩尔量 X_B 或纯物质 B 的摩尔量 X_m 可以用 X_B^* 来代表, 以便与混合物中 B 的偏摩尔量 X_B 区别。这里的上标 * 代表“纯的”意义。

这里的复合形容词“偏摩尔”的意义是在热力学温度 T 、压力 p 和其它所有的物质的量 $n_C, n_D, \dots$ 保持不变时对物质 B 的物质的量 n_B 求导数。

从前有时用符号 $\bar{X}_B$ 来代替偏摩尔量的符号 X_B 。在 X_B 上面的横杠没有消除什么含糊的地方, 而实际上横杠是用来表示“平均”的意义(见 GB 3102.11)。因此, 为了避免造成混乱, 今后应该停止使用以横杠来表示物质 B 的偏摩尔量。

三、化学反应进度

对一般化学反应

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (3-1)$$

来说, 我们按下式定义一个称为反应进度(extent of reaction) ξ 的量

$$n_B(\xi) \stackrel{\text{def}}{=} n_B(0) + \nu_B \xi \quad (3-2)$$

式中 $n_B(\xi)$ 和 $n_B(0)$ 分别是反应进度为 ξ 和 0 时出现的物质 B 的物质的量。由于 $n_B(0)$ 为常数, 因此有

$$dn_B = \nu_B d\xi \quad (3-3)$$

式 (3-3) 也可以用来作反应进度 ξ 定义的替换形式。对于有限的变化, 有

$$\Delta n_B = \nu_B \Delta \xi \quad (3-4)$$

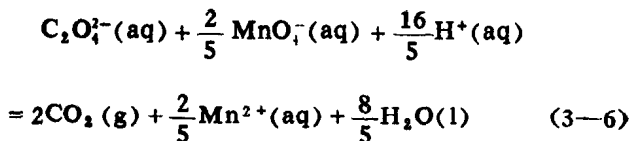
这种定义的 ξ ，它与从一组 B 中选择何种物质无关。 ξ 与物质的量 n 具有相同的量纲，其 SI 单位为摩尔。

对反应 (3—1) 来说，所测得的焓变（举例来说），必然决定于反应进度 $\Delta\xi$ 。我们将量 $\Delta H/\Delta\xi$ 称为反应的摩尔焓变 (molar enthalpy for the reaction) (或简称为反应的摩尔焓)，并以 ΔH_m 来表示。于是有

$$\Delta H_m = \Delta H/\Delta\xi = \nu_B \Delta H/\Delta n_B \quad (3-5)$$

我们在下面举一个热化学的例子进一步说明反应进度的概念和式 (3—5) 的应用。

假设浓度 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.16 \text{ mol dm}^{-3}$ 的酸性草酸溶液 25 cm^3 与浓度 $c(\text{MnO}_4^-) = 0.08 \text{ mol dm}^{-3}$ 的高锰酸盐溶液 20 cm^3 反应时，量热实验测得 ΔH 为 -1200 J 。已知化学反应方程式是



由于

$$\begin{aligned} \Delta n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) &= -25(10^{-2} \text{ m})^3 \times 0.16 \text{ mol}(10^{-1} \text{ m})^{-3} \\ &= -0.004 \text{ mol} \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned} \Delta n(\text{MnO}_4^-) &= -20(10^{-2} \text{ m})^3 \times 0.08 \text{ mol}(10^{-1} \text{ m})^{-3} \\ &= -0.016 \text{ mol} \end{aligned}$$

因此，根据式 (3—4) 可得

$$\begin{aligned} \Delta\xi &= \Delta n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})/\nu(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \\ &= (-0.004 \text{ mol})/(-1) \\ &= 0.004 \text{ mol} \end{aligned}$$

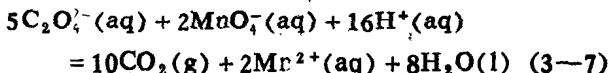
或

$$\begin{aligned}\Delta\xi &= \Delta n(\text{MnO}_4^-)/\nu(\text{MnO}_4^-) \\ &= (-0.0016 \text{ mol})/(-2/5) \\ &= 0.004 \text{ mol}\end{aligned}$$

上面所得到的两个 $\Delta\xi$ 值，与理应有的一样，它与我们选择何种物质无关。于是对于式 (3-6) 的反应，我们根据式 (3-5) 可得

$$\begin{aligned}\Delta H_m &= \Delta H/\Delta\xi \\ &= (-1200 \text{ J})/(0.004 \text{ mol}) \\ &= -300 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

如果我们将反应方程式表示为下列形式



那么我们就当然应该得到

$$\Delta H_m = -300 \times 5 \text{ kJ mol} = -1500 \text{ kJ mol}^{-1}$$

因此，在上述情况下的“mol”是“指定反应的进度 (extent of the specified reaction)”这一量的 SI 单位，且在任何情况下决不应该将 ΔH_m 的单位中的“ mol^{-1} ”省略^[3,5]。

四、化学热力学量及其有关问题

化学热力学在当代科学技术中的应用是很有成效的，因此国家标准中涉及这部分的内容也比较多。现在结合标准对化学热力学有关量、单位和一些术语作一简要讨论。

1. 系 统

在国家标准 GB3102.8-82 的 8-2.1 和 8-3.a 中用到的系统 (system) 一词，也适用于热力学的量。所谓系统，是指我们决意研究的任何一部分真实世界。未选作为系统部分的一切事物，称为系统的环境 (surrounding)。

系统在过去有许多同义词,例如“系”、“体系”和“物系”等。

2. 混合物和溶液

在标准中用到的混合物 (mixture) 一词,是指含有一种以上的物质的气相、液相或固相,而将这些物质按相同的方法来研究。

溶液 (solution) 一词,是指含有一种以上的物质的液相或固相,且为了方便,将其中的一种(或一种以上的)物质称为溶剂 (solvent); 而将其它的物质称为溶质 (solute), 将溶剂和溶质分别按不同的方法来研究。如果溶质的物质的量分数 (摩尔分数) 的总和比 1 小很多(虽然通常未必是如此), 那么就将这种溶液称为稀薄溶液 (dilute solution) ^[1,3,6]。

3. 聚集状态

(1) 聚集状态的标志

代表热力学量的符号,一般需要用注解来表明物质的聚集状态(也称为物质状态或物态)。另外,在化学反应方程式中代表各种类型的物质的化学符号,或者在正文、表格和图形中代表这些物质的简称,一般也需要用注解来表明相应物质在所述情况下的聚集状态。由于这样的原因, IUPAC 推荐了一套统一的标志^[7]。这套标志用单个字母表示基本的聚集状态即气体、液体和固体,而用组合字母表示聚集状态的更详细的描述。

各种聚集状态的符号如下:

- | | |
|----|--------------------------------------|
| g | 代表气体或蒸气 |
| l | 代表液体 |
| s | 代表固体 |
| cd | 代表凝聚相 (condensed phase) (即固体状态或液体状态) |

fl	代表流体 (fluid) (即气体状态或液体状态)
lc	代表液晶 (liquid crystal) (即晶性液体)
cr	代表结晶固体。当发生同质多晶(型)现象时,就有必要用一个代表所述情况下的晶型描述符来补充符号 cr; 优先选用的描述符是罗马数码,所用的这些数码具有结晶学意义的结构定义
am	代表无定形固体 (amorphous solid)
vit	代表玻璃态物质 (vitreous substance) (玻璃)
ads	代表吸附在基质上的各种类型的物质 (被吸附物质)
mon	代表单体形式 (monomeric form)
pol	代表聚合形式 (polymeric form) {在许多情况下不需要用符号而只从上下文就可以知道单元(entity)的单体或聚合物的特性。符号只是用在可能产生含混的情况}
sln	代表溶液
aq	代表以水作为溶剂的溶液 (水溶液)。以前有时将此符号用来代表无限稀薄的水溶液,但是现在无限稀薄应该用附加符号 ∞ 来表示●

上面所有符号都必须用正体书写和印刷 (在符号后不得附加圆点,这与量和单位、化学元素和核素的符号相同),且置于代表量或有关化学物质符号后的括号中。

例:

符 号	意 义
HCl(g)	气体状态的氯化氢

① 当 ∞ 只用来代表溶液时,此时就不必再在主符号后加注 sln.