

# 第一章

## 物质的 $pVT$ 关系和热性质

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

# 1-1 引言

物理化学多媒体课堂教学软件 V1.0版

# 1. 物质的状态

## ◆ 三种主要的聚集状态

气体 (g)、液体 (l) 和固体 (s)

气体和液体——流体 (fl)

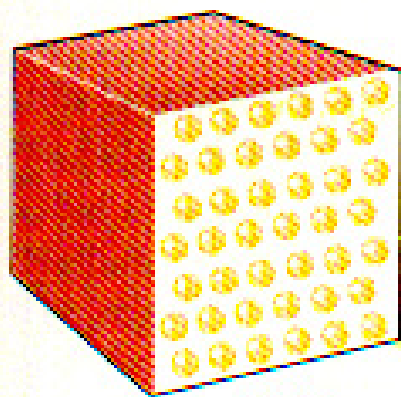
液体和固体——凝聚相 (cd)

◆ **液晶**——由棒状或扁盘状分子构成的物质可能处于的一种特殊的状态。有流动性，但分子有明显的取向，具有能产生光的双折射等晶体的特性



## 2. 分子的运动

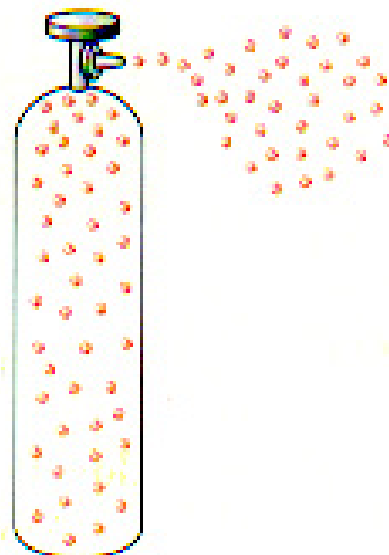
- ◆ 物质是由分子构成的。
- ◆ 一方面分子处于永不休止的热运动之中，主要是分子的平动、转动和振动，——**无序的起因**；
- ◆ 另一方面，分子间存在着色散力、偶极力和诱导力，有时还可能有氢键或电荷转移，电子云之间还存在着斥力，——**使分子趋向于有序排列**。



Solid



Liquid



Gas

**这两方面的相对强弱不同，物质就呈现不同的聚集状态，并表现出不同的宏观性质。**

### 3. 两类最基本的宏观平衡性质

◆  $pVT$  关系，即一定数量物质的压力、体积和温度间的依赖关系。

◆ 热性质，主要是热容、相变热、生成热、燃烧热等；熵也是一个重要的热性质。

它们是在宏观层次应用热力学理论研究平衡规律时，必须结合或输入的物质特性。

## 4. 获得物质特性有三种方法

(1) **直接实验测定**  $pVT$ 关系测定, 量热实验; 光谱法测定分子的离解热等。

(2) **经验半经验方法** 构造具有一定理论基础又经过合理简化的半经验模型, 或是有一定物理意义的经验模型。

(3) **理论方法** 需要应用统计力学和量子力学, 属于更深入的层次, 即从微观到宏观层次以及微观层次的工作。



## 5. $pVT$ 关系研究简史

◆ 1643年，托里拆里测定大气压力实验

；

◆ 1662年，波义耳， 1676年，马略特分别根据各自实验，归纳得出恒温下压力与体积呈反比关系；

◆ 100多年后，给-吕萨克得出恒压下体积与温度呈正比关系；

- ◆ 1869年，安德鲁斯对CO<sub>2</sub>液化的实验测定
- ◆ 1881年，范德华提出可以描述气液相变的状态方程；使  $pVT$  关系的研究进入近代阶段
- ◆ 1927年，乌尔息尔第一次由统计力学导出范德华方程；
- ◆ 30年代末，以梅逸为代表的一些科学家，导出了非理想气体的维里方程；
- ◆ 50年代以后，统计力学的研究逐步将注意力转向高密度气体和液体的状态方程。

## 6. 热性质研究简史

- ◆ 1714年，**华伦海特**改良水银温度计，建立了华氏温标；
- ◆ 1742年，**摄尔西斯**提出更方便的摄氏温标，使热性质的研究进入定量阶段；
- ◆ 1756年，**布莱克**第一次正确区分了热和温度，并定义了比热和潜热；
- ◆ 1780-1840年间，**拉瓦锡**和**盖斯**开始对反应热的测定；

◆ **热质论**(caloric theory), 认为热是一种物质, 可以透入一切物质之中, 一个物体是热还是冷, 就看所含热质的多少;

◆ 热力学第一定律的建立;

◆ 十九世纪下半叶, 化学反应量热的研究得到很大的发展;

◆ 热力学第二定律的建立;

◆ 热力学第三定律告诉我们, 熵仍然要依靠量热的方法求得, 熵也是一个热性质。

## 5. $pVT$ 关系研究简史

◆ 1643年，托里拆利测定大气压力实验

；

◆ 1662年，波义耳；1676年，马略特  
分别根据各自实验得出恒温下压力  
与体积呈反比关系；



◆ 100多年后，约瑟夫·萨克得出恒压下体  
积与温度呈正比关系；

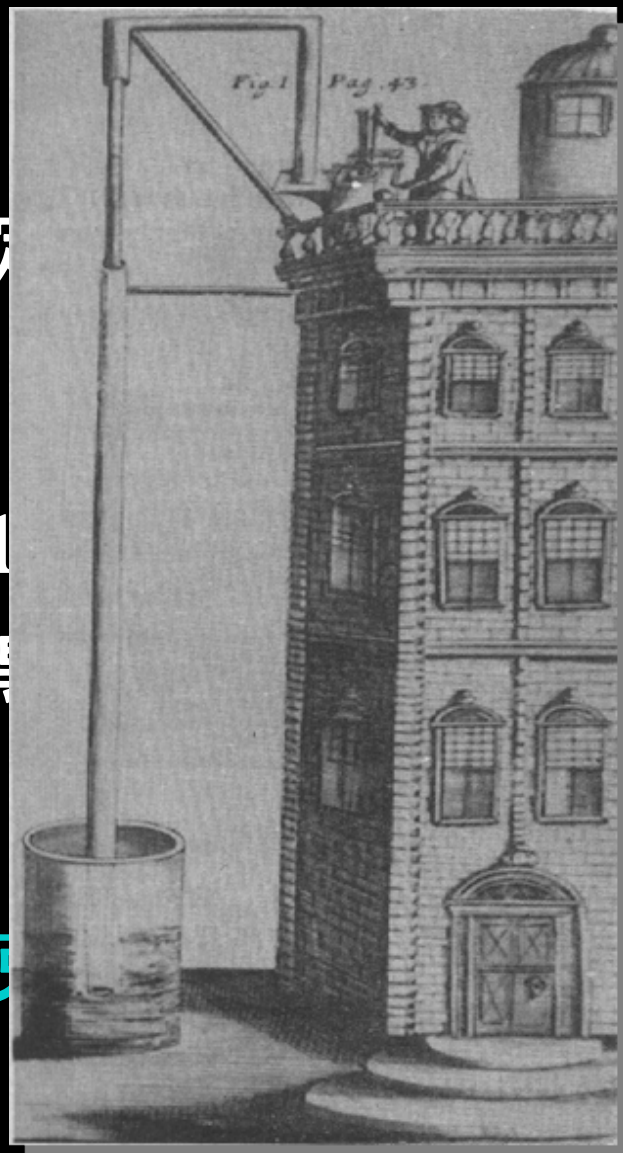
## 5. $pVT$ 关系研究简史

◆ 1643年，托里拆里测

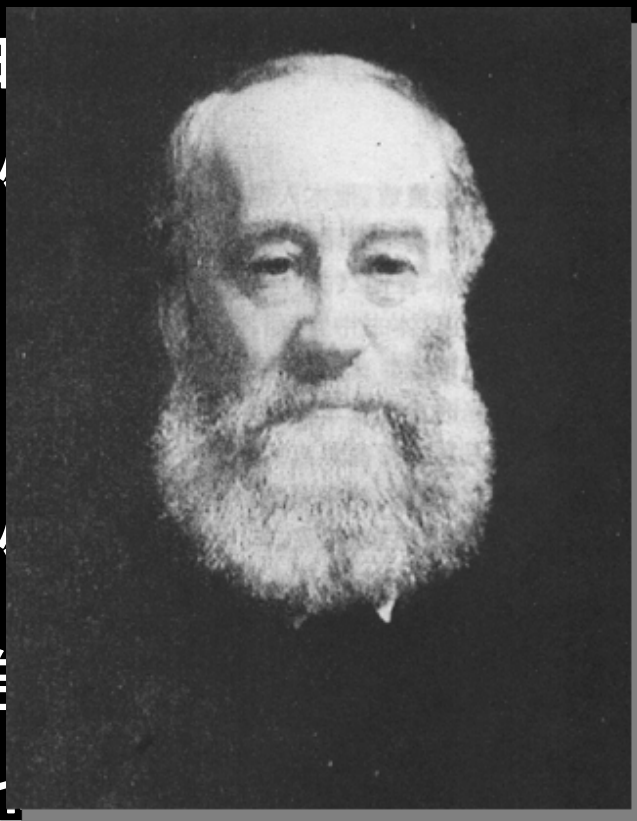
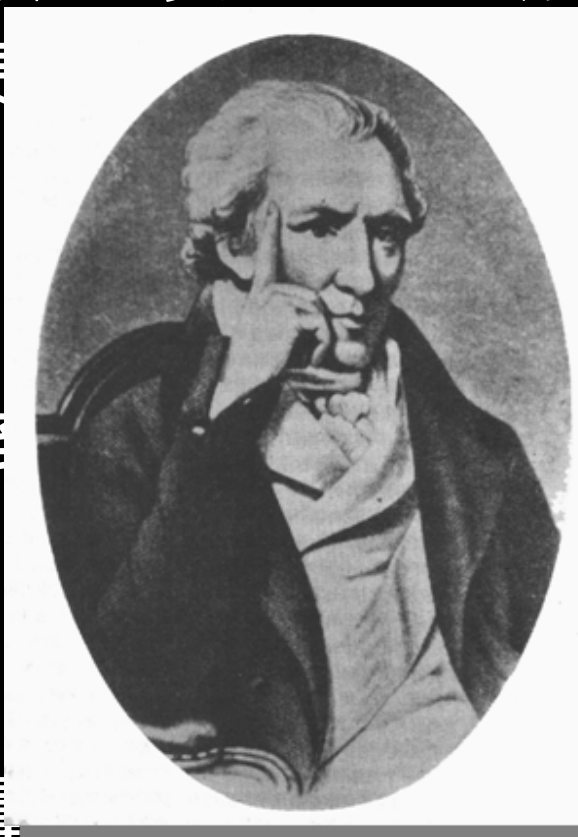
；

◆ 1662年，波义耳，1  
分别根据各自实验，归纳得  
与体积呈反比关系；

◆ 100多年后，给-吕萨克  
积与温度呈正比关系；



◆ **热质论**(caloric theory), 认为热是一种物质, 可以透入一切物质之中, 一个物体是热还是



究  
依

得到

靠量

质的  
建的  
十,  
律的  
律的  
商也