



高职高专“十一五”规划教材

物理化学

WULI HUAXUE

● 汤瑞湖 李莉 主编



化学工业出版社

高职高专“十一五”规划教材

物 理 化 学

汤瑞湖 李 莉 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本教材在框架上打破了传统的结构,根据实际应用和需要组合了章节。遵循以“必需、够用”为度的原则,摒弃了繁杂的数学推导,突出了理论的实际应用。语言简洁,内容简明扼要,概念清晰,便于学生自主学习。对吉布斯等科学家的严谨求实的科学态度及卓越的科学贡献作了简介,意在激励、鞭策青年学生求真务实、刻苦学习。书中的单位和物理量严格执行国家标准。除绪言外,全书共分为八章。内容包括:热力学基础、能量的转化及计算、过程变化方向判断和平衡限度计算、物质分离提纯基础、电化学、表面现象与胶体、化学动力学基础、物理化学实验。每章(实验除外)均配有学习目的与要求、思考题和习题。

本书可作为高职高专化学化工、医药、冶金、轻工、材料、环保类专业教材,亦可作为厂矿企业相关专业的工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/汤瑞湖,李莉主编. —北京:化学工业出版社, 2008.7

高职高专“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-02853-2

I. 物… II. ①汤…②李… III. 物理化学-高等学校: 技术学校-教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 097361 号

责任编辑:旷英姿

文字编辑:杨欣欣

责任校对:吴 静

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张15½ 字数380千字 2008年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:27.00 元

版权所有 违者必究

前言

物理化学是从物质的物理现象和化学现象的联系入手来探求化学变化基本规律的一门学科。

化学变化表面上千变万化，错综复杂，究其本质都是原子或原子团的重新组合，旧的化学键断裂，形成新的化学键。变化过程也并非杂乱无章，而是遵循了一定的规律性。化学与物理学之间有着密切的联系：化学运动中包含或伴随有物理运动，物理因素的变化也可能引起化学变化，粒子的微观物理运动状态则直接决定了物质的性质及化学反应能力。

物理化学是劳动人民通过长期的生产实践，积累了大量的生产经验，同时提出了不少需要解决的问题，再经科学家对经验进行总结，对科学实验进行理论概括所创立的。作为一门独立的学科分支，一般认为其研究内容大致包括三个方面：

① 化学体系的宏观平衡性质 以热力学三个基本定律为理论基础，研究宏观化学体系在气态、液态、固态、溶解态以及高分散状态的平衡物理化学性质及其规律性。主要研究体系在变化过程中的能量转换，以及过程变化的方向和限度。对热力学平衡体系，时间是一个不变的量。属于这方面的内容有化学热力学、溶液、胶体和表面化学。

② 化学体系的动态性质 研究由于化学或物理因素的扰动而引起体系中发生的化学变化过程的速率和变化机理。与热力学平衡体系不同，此处时间是重要的变量。属于这方面的内容有化学动力学、催化、光化学和电化学（介于热力学和动力学之间）。

③ 化学体系的微观结构和性质 以量子理论为理论基础，研究原子和分子的结构，物体的体相中原子和分子的空间结构、表面相的结构，以及结构与物性的规律性。属于这方面的内容有结构化学和量子化学。

组成物理化学的这三大部分，相互之间密切联系，相互补充和完善。

物理化学也是一门实验的科学，它建立在大量实验事实的基础上，离开实验也就无从谈起物理化学。

本书的教学内容包括：热力学基础、能量的转化及计算、过程变化方向判断和平衡限度计算、物质分离提纯基础、电化学、表面现象与胶体、化学动力学基础、物理化学实验。

物理化学是高职化工、冶金、医药、环保等类专业学生一门重要的主干课程。通过物理化学学习，对化学反应的本质、规律会有更深入的了解，并为后续课程的学习奠定坚实的基础。其学习目的是：

① 进一步扩大知识面，打好专业基础。了解化学变化过程中的一些基本规律，掌握处理热力学问题的方法。

② 学习前人提出问题、考虑问题和解决问题的科学方法，逐步培养学生独立思考和解决问题的能力，以便于自己在今后的工作和生产实践中碰到类似问题时，能从中得到启发和帮助。

③ 通过实验，了解物理化学的一些实验方法，掌握一些基本操作技能、数据处理及相图绘制，熟悉所使用的仪器设备，以便在将来的工作中加以选择应用。

物理化学属于交叉学科，所涉及的知识面极为广泛，内容非常丰富，相对而言是一门比

较难学的课程。难就难在它涉及面广、概念性强，条条框框多、公式多。所以，学习本门课程必须讲究方法。

① 抓主线。学习时要明确每一章节的主要内容是什么，要解决什么问题，得出了什么结论，公式的适用条件是什么。只有抓住了每一章的骨架，学完之后才会做到心中有数，条理清楚。

② 事先做好预习，带着问题学习，听老师释疑解惑，或在参考书中、在网上寻找问题的答案。

③ 注意知识的衔接，把新学的知识与已掌握的知识有机联系起来，弄清来龙去脉。同时要理解性的记忆，不要强记，要融会贯通。

④ 重视习题的训练。做习题是培养学生独立思考和独立分析问题、解决问题能力的一个重要环节。通过习题训练可以检验自己对学习内容的把握、理解程度，发现自己哪些地方需要加强，同时调整自己的学习方法。

⑤ 重视物理化学实验。物理化学实验就是一个小小的课题，通过实验训练自己的操作技能，加深对所学知识的理解，掌握实验的方法和仪器的操作使用，掌握实验数据的处理和图表的绘制。

本书由湖南工程职业技术学院汤瑞湖、河北化工医药职业技术学院李莉主编。第1~3章由李莉编写；第4~7章及附录由汤瑞湖编写，第8章物理实验由李莉和湖南化工职业技术学院陈东旭编写。全书由汤瑞湖统稿。本书适用于高职高专化学化工类专业，也可作为相关专业的教学用书及参考书。本书中标有“*”号的部分为选学内容，各校可结合专业需要选择讲授。

由于编者水平有限，时间仓促，不足之处在所难免，敬请同行、读者批评指正。

编者

2008年4月

目 录

第 1 章 热力学基础	1
1.1 理想气体	1
1.1.1 理想气体概念	1
1.1.2 理想气体状态方程	2
1.1.3 混合理想气体性质	3
1.2 真实气体	7
1.2.1 真实气体对理想气体的偏差	7
1.2.2 真实气体状态方程	8
1.2.3 气体的液化	9
1.2.4 压缩因子	11
1.3 热力学基本概念	13
1.3.1 体系与环境	13
1.3.2 体系性质	14
1.3.3 状态与状态函数	14
1.3.4 热力学平衡态	15
1.3.5 过程与途径	15
1.3.6 热	16
1.3.7 功	16
1.3.8 热力学能	16
思考题	17
习题	17
第 2 章 能量转化及计算	19
2.1 热力学第一定律	19
2.1.1 热力学第一定律的数学表达式	19
2.1.2 焦耳实验	20
2.2 过程热的计算	20
2.2.1 两个特殊过程热	20
2.2.2 pVT 变化过程热的计算	22
2.2.3 相变热及其计算	24
2.2.4 化学反应热及其计算	25
2.3 体积功的计算	31
2.3.1 恒外压过程	31
2.3.2 恒压过程	32
2.3.3 恒温可逆过程	33
2.3.4 理想气体绝热可逆过程	35
思考题	37

习题	37
第3章 过程变化方向判断和平衡限度计算	40
3.1 热力学第二定律	40
3.1.1 自发过程及其特征	40
3.1.2 热力学第二定律	41
3.2 熵及其判据	42
3.2.1 卡诺循环	42
3.2.2 熵	44
3.3 熵变的计算	46
3.3.1 p 、 V 、 T 状态变化过程熵变的计算	46
3.3.2 相变化过程熵变的计算	49
3.3.3 化学反应熵变的计算	50
3.4 吉布斯函数和亥姆霍兹函数	52
3.4.1 吉布斯函数	52
* 3.4.2 亥姆霍兹函数	55
3.5 热力学基本方程及麦克斯韦关系	56
3.5.1 热力学基本方程	56
3.5.2 对应系数关系式	56
3.5.3 麦克斯韦关系式	57
* 3.6 偏摩尔量与化学势	57
3.6.1 偏摩尔量	58
3.6.2 化学势及其判据	59
3.6.3 理想气体的化学势	60
3.7 等温方程式与标准平衡常数	60
3.7.1 理想气体反应的等温方程式	61
3.7.2 理想气体反应的标准平衡常数	61
3.7.3 多相反应标准平衡常数的表示	62
3.7.4 用不同方式表示的平衡常数之间的关系	62
3.8 标准平衡常数及平衡组成的计算	63
3.8.1 标准平衡常数的计算	63
3.8.2 平衡组成的计算	65
3.9 标准平衡常数与温度的关系	66
3.9.1 等压方程式	66
3.9.2 标准摩尔反应焓为常数时标准平衡常数与温度的关系	67
3.9.3 标准摩尔反应焓为温度的函数时标准平衡常数与温度的关系	68
3.10 影响理想气体反应平衡的其他因素	69
3.10.1 压力对理想气体反应平衡的影响	69
3.10.2 惰性介质对化学平衡的影响	70
3.10.3 反应物的原料配比对平衡组成的影响	70
思考题	71
习题	72

第4章 物质分离提纯基础	74
4.1 相律	74
4.1.1 相与相数	75
4.1.2 独立组分数	75
4.1.3 自由度数	76
4.2 单组分体系相平衡	76
4.2.1 相图的绘制	76
4.2.2 相图分析	77
4.2.3 单组分体系两相平衡时的 p 、 T 关系	77
4.3 气相组分的分离提纯	79
4.3.1 亨利定律	79
4.3.2 亨利定律的应用	79
4.4 二组分液相分离提纯	80
4.4.1 二组分完全互溶双液系	80
4.4.2 二组分部分互溶及不互溶体系	87
* 4.4.3 稀溶液的依数性	90
* 4.4.4 逸度与逸度系数	91
* 4.4.5 活度及活度系数	92
4.5 二组分固液平衡体系相图	92
4.5.1 具有简单低共熔点体系相图	92
4.5.2 生成化合物体系的相图	96
思考题	97
习题	97
第5章 电化学	101
5.1 电化学基本概念	102
5.1.1 导体	102
5.1.2 原电池	102
5.1.3 电解池	102
5.1.4 法拉第定律	103
5.2 电解质溶液的导电	103
5.2.1 离子的电迁移数	103
5.2.2 电导与电导率	104
5.2.3 摩尔电导率	104
5.2.4 摩尔电导率与浓度的关系	105
5.2.5 离子独立运动定律	105
5.2.6 电导测定及其应用	106
* 5.3 电解质离子的平均活度及活度系数	109
5.3.1 电解质离子的平均活度及活度系数	109
5.3.2 德拜-许克尔极限公式	110
5.4 原电池	111
5.4.1 原电池的表示法	111

5.4.2	盐桥	111
5.4.3	可逆电池	111
5.4.4	韦斯登标准电池	112
5.4.5	电池电动势的测定	113
5.5	原电池热力学	113
5.5.1	原电池电动势的温度系数	114
5.5.2	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 与 $\Delta_r H_m$ 及可逆热 $Q_{r,m}$ 的关系	114
5.5.3	能斯特方程	115
5.6	电极电势与电极的种类	116
5.6.1	电极电势	116
5.6.2	电极的种类	118
5.7	电池电动势的计算	119
5.7.1	已知电池书写电池反应并计算电动势	120
5.7.2	已知电池反应设计电池并计算电动势	120
5.7.3	电极电位与电极电动势的应用	121
5.8	电解与极化	123
5.8.1	分解电压	123
5.8.2	极化与超电势	123
5.8.3	电解池与原电池极化	124
5.8.4	电解时的电极反应	124
5.9	电化学腐蚀与防腐	124
5.9.1	金属的腐蚀	124
5.9.2	金属的防腐	125
5.10	化学电源简介	126
5.10.1	化学电源的分类	126
5.10.2	化学电源的性能	127
	思考题	128
	习题	128
第6章	表面现象与胶体	132
6.1	表面现象	132
6.1.1	表面现象	132
6.1.2	表面张力	133
6.1.3	润湿现象	135
6.1.4	弯曲液面附加压力	136
6.1.5	开尔文公式	138
6.1.6	溶液的表面吸附	140
6.1.7	表面活性剂	140
6.2	固体表面上的吸附作用	142
6.2.1	物理吸附与化学吸附	142
6.2.2	弗戎德利希吸附经验式	143

6.2.3 兰格缪尔吸附等温式	144
6.3 胶体与粗分散体系	145
6.3.1 胶体及其制备	145
6.3.2 溶胶的基本性质	147
6.3.3 憎液溶胶的胶团结构	151
6.3.4 溶胶的稳定性与聚沉	151
6.4 乳状液	153
6.4.1 乳状液类型的鉴别	153
6.4.2 乳状液的形成与破坏	153
思考题	154
习题	154
第7章 化学动力学基础	157
7.1 化学反应速率	158
7.1.1 反应速率的表示法	158
7.1.2 反应速率的测定	158
7.2 化学反应速率方程	159
7.2.1 基元反应与非基元反应	159
7.2.2 质量作用定律	159
7.2.3 速率方程的一般形式	159
7.3 速率方程的积分形式	160
7.3.1 零级反应	160
7.3.2 一级反应	161
7.3.3 二级反应	162
7.3.4 n 级反应	164
7.4 反应速率常数与温度的关系	164
7.4.1 阿伦尼乌斯方程	165
7.4.2 活化能	166
7.5 典型复合反应	168
7.5.1 对行反应	168
7.5.2 平行反应	169
7.5.3 连串反应	170
7.6 催化作用	171
7.6.1 催化剂的基本特征	171
7.6.2 单相催化反应	176
7.6.3 多相催化反应	177
思考题	178
习题	178
第8章 物理化学实验	182
8.1 导言	182
8.1.1 物理化学实验目的与要求	182
8.1.2 实验室规则	183

8.1.3 安全用电	183
8.2 实验项目	184
8.2.1 恒温槽的组装和性能测定	184
8.2.2 燃烧热的测定	187
8.2.3 中和热的测定	190
8.2.4 纯液体物质饱和蒸气压的测定	192
8.2.5 凝固点下降法测定物质的摩尔质量	195
8.2.6 二组分体系气液平衡相图的绘制	197
8.2.7 液相反应平衡常数的测定	202
8.2.8 电导法测定醋酸的电离常数	204
8.2.9 电池电动势的测定及其应用	207
8.2.10 蔗糖水解反应速率常数的测定	211
8.3 常用仪器	213
8.3.1 6402 型电子继电器	213
8.3.2 温度温差仪	213
8.3.3 阿贝折光仪	215
8.3.4 721 型分光光度计	217
8.3.5 DDS-11A 型电导率仪	220
8.3.6 检流计	221
8.3.7 标准电池	222
8.3.8 UJ-25 型电势差计	223
8.3.9 旋光仪	225
附录	228
附录 1 国际单位制	228
附录 2 元素的相对原子质量表 (1997)	229
附录 3 基本常数	230
附录 4 换算因数	231
附录 5 某些物质的临界参数	231
附录 6 某些气体的范德华常数	232
附录 7 某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	232
附录 8 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵及摩尔定压热容	233
附录 9 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	236
附录 10 25℃ 时在水溶液中某些电极的标准电极电势	236
参考文献	238

第1章 热力学基础

学习目的与要求

- ① 理解理想气体的概念，掌握理想气体状态方程及其应用，掌握外推作图法及其应用。
- ② 掌握道尔顿分压定律及其应用和阿玛格分体积定律。
- ③ 明确实际气体与理想气体的差别，理解范德华方程的两个修正项，掌握范德华方程的应用，掌握气体的液化及其临界特性，掌握压缩因子图及其应用。
- ④ 理解热力学基本概念，包括体系、环境、状态、状态函数、体系性质、变化过程与途径、热力学平衡状态、功、热量、热力学能等。
- ⑤ 明确热和功不是状态函数，只有指明过程才有意义；熟悉热与功符号的规定。

物质的聚集状态一般可分为三种，即气态、液态和固态。气体和液体由于具有良好的流动性，统称为流体。液体和固体常称为凝聚态，在一定条件下这三种状态可以互相转化。液体和固体两种凝聚态，其体积随压力和温度的变化均较小，故在通常的物理化学计算中常忽略其体积随压力和温度的变化。与凝聚态相比，气体体积受温度和压力影响变化较大，因此一般的物理化学中只讨论气体的状态方程。

热力学是物理化学的重要内容之一，对于热力学函数变化值计算的理论依据是状态函数法，即状态函数的变化值只取决于过程的始、末态而与中间所经历的途径无关。因此本章要求，掌握理想气体的 pVT 行为、理想气体的模型；理解真实气体的范德华方程；掌握热力学基本概念。应用本章所学的理论可解决化工生产过程中物料衡算的有关问题。

1.1 理想气体

1.1.1 理想气体概念

通常情况下，分子总是不停地以很高的速度无规则运动着，同时分子间存在着相互作用，相互作用包括分子之间的相互吸引与相互排斥。液体和固体的存在正是由于分子之间的相互吸引，而其难于压缩，又证明了分子间在近距离时表现出的排斥作用；而气体分子之间的距离较大，故分子间的相互作用较小。

气体随着分子间距的增大，即体积的增大（压力减小），分子之间的作用力减小，在极低的压力下，分子之间的距离非常大，分子之间的作用力非常小，分子本身所占的体积于此时气体所具有的非常大的体积相比可忽略不计，因而气体分子可近似被看作是没有体积的质点。于是从极低压力下气体的行为出发，抽象提出理想气体的概念，理想气体在微观上具有两个特征：一是分子间无相互作用力；二是分子本身不占有体积。

理想气体是一个科学的抽象的概念,实际上绝对的理想气体是不存在的,它只能看作是真实气体在压力趋于零时的极限情况。严格来讲,只有符合理想气体模型的气体才能在任何温度和压力下均服从理想气体状态方程,因此把在任何温度、压力下均服从理想气体状态方程的气体称为理想气体。

1.1.2 理想气体状态方程

1) 气体经验定律

(1) 波义耳 (Boyle) 定律 在温度不变的条件下,一定量气体的体积与压力成反比。即

$$pV = k_1 \quad (n, T \text{ 一定}) \quad (1.1)$$

或

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

式中, k_1 为常数; p_1 、 p_2 分别为状态 1、2 时的压力, Pa; V_1 、 V_2 分别为状态 1、2 时的体积, m^3 。

(2) 盖·吕萨克 (Gay lussac) 定律 在压力不变的条件下,一定量气体的体积与热力学温度成正比。即

$$V = k_2 T \quad (n, p \text{ 一定}) \quad (1.2)$$

或

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

在体积不变的条件下,一定量气体的压力与热力学温度成正比。即

$$p = k_3 T \quad (n, V \text{ 一定}) \quad (1.3)$$

或

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

式中, k_2 、 k_3 为常数; T_1 、 T_2 分别为状态 1、2 时的热力学温度, K。

(3) 阿伏加德罗 (Avogadro) 定律 在相同的温度、压力下, 1mol 任何气体占有相同的体积。即

$$V = k_4 n = V_m n \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1.4)$$

式中, k_4 为常数; n 为气体的物质的量, mol; V_m 为气体的摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

上述三个定律分别给出了气体 p 、 V 、 T 、 n 四个宏观性质中两个不变时, 另两个的变化规律。将上述三个经验定律相结合, 得出了理想气体状态方程。

2) 理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad (1.5)$$

上式称为理想气体状态方程。式中, p 的单位为 Pa; V 的单位为 m^3 ; n 的单位为 mol; T 的单位为 K; R 称为摩尔气体常数, 经过实验测定其值为

$$R = 8.314510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在一般计算中, 可取 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

因为 $n = \frac{m}{M}$, 则式(1.5) 可表示为

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (1.6)$$

式中, m 为气体的质量, kg; M 为气体的摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

又因为密度 $\rho = \frac{m}{V}$, 故式(1.6) 可写成

$$pV = \left(\frac{\rho V}{M}\right)RT$$

所以

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (1.7)$$

式中, ρ 为密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

理想气体状态方程适用于理想气体, 但是, 绝对的理想气体是不存在的, 真实气体只有在高温、低压下才可近似地看作理想气体。因为低压时, 气体分子间距离较大, 其分子本身的体积与气体体积相比较可忽略不计; 而高温时, 分子运动速度较快, 分子间作用力很小, 也可忽略不计。

理想气体状态方程中 R 是由作图外推法求得的。即在低压下取一定量 (1mol) 气体在一定温度 (273.15K) 时, 测出 p 、 V_m 数据, 然后以 pV_m 为纵坐标, 以 p 为横坐标作图, 将直线外推至 $p=0$ 处, 得到 $2271.1\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (见图 1.1)。再由 pV_m/T 便可得到 R 值。

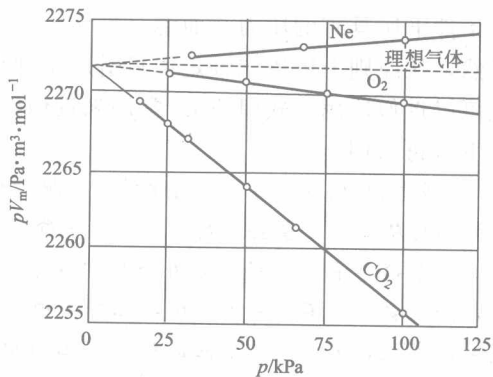


图 1.1 273.15K 时一些气体的 pV_m - p 图

【例 1.1】用管道输送天然气, (天然气可看作是纯的甲烷), 当输送压力为 200kPa , 温度为 25°C 时, 管道内天然气的密度为多少?

解 因甲烷的摩尔质量 $M=16.04 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由式(1.7) 可得

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{pM}{RT} \\ &= \frac{200\text{kPa} \times 10^3 \times 16.04 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (25+273.15)\text{K}} \\ &= 1.294\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

1.1.3 混合理想气体性质

将几种不同的纯理想气体混合在一起, 即形成了理想气体混合物, 由于理想气体分子之间没有相互作用, 分子本身又没有体积, 故理想气体的 pVT 性质与气体的种类无关, 一种理想气体的部分分子被另一种理想气体的分子所置换, 形成理想气体混合物, 其 pVT 的性质并不改变, 此时

$$pV = nRT = \left(\sum_B n_B\right)RT$$

1) 道尔顿定律

对于混合气体, 无论是理想的还是非理想的, 都可用分压力的概念来描述其中某一种气体所产生的压强, 即混合气体中某一组分 B 的分压 p_B 等于它的摩尔分数 y_B 与总压 p 的乘积, 分压力的数学表达式为

$$p_B = y_B p \quad (1.8)$$

因为混合气体中各种气体的摩尔分数之和 $\sum_B y_B = 1$, 所以各种气体的分压之和等于总压

$$p = \sum_B p_B \quad (1.9)$$

式(1.8) 及式(1.9) 对所有混合气体都适用。

对于理想气体混合物, 因为 $pV = \left(\sum_B n_B \right) RT$, 将 $y_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$ 及式(1.8) 代入, 可得

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1.10)$$

即理想混合气体中某一组分 B 的分压等于该组分 B 单独存在于混合气体的温度 T、总体积 V 的条件下所具有的压力, 而混合气体的总压等于各组分气体的分压之和, 称为道尔顿定律。显然, 从原则上讲道尔顿定律只适用于理想气体混合物, 不过对于低压下的真实气体混合物也可以近似适用。式(1.10) 常用来近似计算低压下真实气体混合物中某一组分的分压, 高压下不再适用。

* 道尔顿 (Dalton): 英国化学家, 把古代、模糊的原子假说发展为科学的原子理论, 为近代化学的发展奠定了重要的基础。伟大革命导师恩格斯誉称他为近代化学之父。

道尔顿是依靠不懈的努力而自学成才的, 他坦言: “如果我比我周围的人获得更多成就的话, 那主要——不, 我可以说, 几乎单纯地——是由于不懈的努力。一些人比另外一些人获得更多的成就, 主要是由于他们对放在他们面前的问题比起一般人能够更加专注和坚持, 而不是由于他们的天赋比别人高多少。” 这是道尔顿切身的体会, 也是他成功的经验总结。

1766 年 9 月 6 日, 道尔顿出生在英格兰北部一个穷乡僻壤。父亲是一位兼种一点薄地的纺织工人, 母亲生了 6 个孩子, 有 3 个因生活贫困而夭折。道尔顿 6 岁就在村里教会办的小学读书。刚读完小学, 就因家境困难而辍学。但是他酷爱读书, 在干农活的空隙还坚持自学。他那勤奋好学的态度得到了村里一个叫鲁宾逊的亲戚的赞赏。鲁宾逊主动利用晚上的时间来教他数学和物理。到 15 岁时, 道尔顿的学识已有很大提高, 于是他离家来到附近的肯达尔镇上, 在他表兄任校长的教会学校里担任助理教师。在这所学校里, 他仍坚持一边努力工作, 一边发愤读书, 无论是数学、自然科学, 还是哲学、文学类的书籍, 他都广泛涉猎。据说在这所学校的 12 年中, 他读的书比以后的 50 年的还多。正是这种勤奋学习为他当时的教学和以后的科研奠定了坚实的基础。

在肯达尔镇, 有个名叫约翰·豪夫的盲人学者, 他 2 岁时因患天花而失明。他凭着坚强的毅力和出众的才智, 通过自学先后掌握了拉丁文、希腊文和法文, 还获得了数学、天文、医学、植物学等学科的丰富知识, 成为远近闻名的学者。道尔顿从他身上学找到了学习的榜样, 主动登门拜豪夫为师, 跟他学习数学、哲学和拉丁文、希腊文。

1793 年, 道尔顿经豪夫推荐, 来到了曼彻斯特, 受聘于一所新学院担任数学和物理学讲师。后来还他开设了化学课程, 系统地学习化学知识是从这里开始的。

在学习中, 道尔顿有一种可贵的韧劲。上小学时, 每当遇到较难的运算题, 他总是坚持把难题解出。为此常常是同学们都放学回家了, 他却还坐在教室里, 埋头解题。在鲁宾逊的感染下, 他很早就开始进行气象观测。在肯达尔, 豪夫的指导又使他掌握了如何记录气象日记。从 21 岁起, 道尔顿开始记气象日记, 坚持了整整 57 年, 直到临终的前一天, 他还记下一段气象观察。就是这股学习的韧劲使他攻下了一个又一个的学习难关。虚心地求教和不倦地自学终于使道尔顿成为一位知识渊博的学者。

曼彻斯特是英国产业革命中兴起的纺织工业中心之一, 也是新兴的资产阶级和无产阶级的重要活动堡垒。一些来自中下阶层的新型科学家、企业家、商人、工程师、医生及文学家、哲学家, 自发地组织了以提倡科学和工艺为宗旨的民间科学团体——曼彻斯特文学与哲学学会。他们定期聚会, 宣读论文, 讨论自然科学、哲学、文学、民法、商业及各种工艺问题, 思想很活跃。在产业革命中做出突出贡献的一些企业家、科学家、思想家都参加到这一学会中来, 学会

实际上成为产业革命的参谋部。道尔顿到曼彻斯特后不久,很快参加了这一学会的活动。他的研究成果大都在这个学会的例会上宣读,这个学会的刊物发表了他多达百余篇的论文,道尔顿的科研活动与该学会有着密切的联系。由于他知识渊博,待人诚恳、作风朴实,大家都很尊重他,1808年推选他为学会的副会长,1817年任会长,直到去世。

学识的增加,使道尔顿感到要深入研究,解决几个科学难题,必须付出更多的时间和精力。为此,1799年他果断地辞去了学院的繁忙教职,开始了他清贫的以科研为主的新生活。“午夜方眠,黎明即起”成为道尔顿勤奋治学生活的真实写照。功夫不负有心人,勤奋学习、刻苦钻研使道尔顿在攀登科学的山路上取得了一个又一个的成果。他陆续完成了如“论水蒸气的力”、“论蒸发”、“论气体受热膨胀”等论文,此后不久,又提出了关于混合气体的道尔顿分压定律。

2) 阿玛格定律

对于理想气体混合物,除有道尔顿分压定律外,还有与之相应的阿玛格分体积定律。该定律为:理想气体混合物的总体积 V 等于各组分分体积 V_B 之和,其数学表达式为

$$V = \sum_B V_B \quad (1.11)$$

可由理想气体混合物的状态方程得出阿玛格定律:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{\left(\sum_B n_B\right)RT}{p} = \sum_B \left(\frac{n_B RT}{p}\right) = \sum_B V_B$$

其中

$$V_B = \frac{n_B RT}{p} \quad (1.12)$$

表明理想气体混合物中物质 B 的分体积等于该组分 B 在混合气体的温度 T 、总压 p 的条件下所具有的体积。

因为

$$y_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$$

所以

$$\frac{V_B}{V} = \frac{n_B RT/p}{\sum_B n_B RT/p} = \frac{n_B}{\sum_B n_B} = y_B$$

因此

$$y_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B} = \frac{V_B}{V} = \frac{p_B}{p} \quad (1.13)$$

即摩尔分数等于体积分数等于压力分数。原则上讲,阿玛格定律只适用于理想气体混合物,但对低压下的真实混合气体也近似适用。

3) 混合物的平均摩尔质量

理想气体状态方程应用于气体混合物时,常常会需要计算混合物的摩尔质量。

设有 A、B 二组分气体混合物,其摩尔质量分别为 M_A 、 M_B , 气体混合物的物质的量 n 为

$$n = n_A + n_B$$

若气体混合物的质量为 m , 则气体混合物的平均摩尔质量 $\bar{M}$ 为

$$\bar{M} = \frac{m}{n} = \frac{n_A M_A + n_B M_B}{n} = y_A M_A + y_B M_B$$

气体混合物的平均摩尔质量 $\bar{M}$ 等于各组分摩尔分数 y_B 与它们的摩尔质量 M_B 乘积的总和。

通式为

$$\bar{M} = \sum_B y_B M_B \quad (1.14)$$

式(1.14) 不仅适用于气体混合物, 也适用于液体及固体混合物。

【例 1.2】 设有一混合气体, 压强为 101.325kPa, 取样气体体积为 0.100dm³, 用气体分析仪进行分析。首先用 NaOH 溶液吸收 CO₂, 吸收后剩余气体体积为 0.097dm³; 接着用焦性没食子酸溶液吸收 O₂, 吸收后余下气体体积为 0.096dm³; 再用浓硫酸吸收乙烯, 最后剩余气体的体积为 0.063dm³, 已知混合气体有 CO₂、O₂、C₂H₄、H₂ 四个组分, 试求 (1) 各组分的摩尔分数; (2) 各组分的分压。

解 (1) CO₂ 吸收前, 气体体积为 0.100dm³, 吸收后为 0.097dm³, 显然 CO₂ 的体积为 (0.100-0.097) dm³=0.003dm³, 其他气体的体积以此类推。按式(1.13) 得各气体的摩尔分数为

$$y(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V} = \frac{0.100 - 0.097}{0.100} = 0.030$$

$$y(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V} = \frac{0.097 - 0.096}{0.100} = 0.010$$

$$y(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_4)}{V} = \frac{0.096 - 0.063}{0.100} = 0.330$$

$$y(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V} = \frac{0.063}{0.100} = 0.630$$

所以 $y(\text{CO}_2)=0.030$, $y(\text{O}_2)=0.010$, $y(\text{C}_2\text{H}_4)=0.330$, $y(\text{H}_2)=0.630$

(2) 由式(1.8) 得各气体的分压为

$$p(\text{CO}_2) = y(\text{CO}_2) \times p = 0.030 \times 101.325\text{kPa} = 3.040\text{kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = y(\text{O}_2) \times p = 0.010 \times 101.325\text{kPa} = 1.013\text{kPa}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = y(\text{C}_2\text{H}_4) \times p = 0.330 \times 101.325\text{kPa} = 33.437\text{kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = y(\text{H}_2) \times p = 0.630 \times 101.325\text{kPa} = 63.835\text{kPa}$$

【例 1.3】 已知某混合气体的体积分数为: C₂H₃Cl 90%, HCl 8.0%, 及 C₂H₄ 2.0%, 在始终保持压力为 101.3kPa 不变的条件下, 经水洗除去 HCl 气体, 求剩余干气体 (不考虑所含水蒸气) 中各组分的分压力。

解 由题给条件, 各组分分压力可由 $p_B = y_B p$ 求得, 这里总压 p 已知, y_B 需由 $y_B = \frac{V_B}{V}$ 算出。所以此题分为两步。

第一步: 由 $y_B = \frac{V_B}{V}$ 计算 y_B 。

这里总体积 V 可取 100m³ 混合气体为计算基准, 则 $V(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = 90\text{m}^3$, $V(\text{HCl}) = 8.0\text{m}^3$, $V(\text{C}_2\text{H}_4) = 2.0\text{m}^3$ 。除去 HCl 后 气体总体积为:

$$V = V(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) + V(\text{C}_2\text{H}_4) = 90\text{m}^3 + 2.0\text{m}^3 = 92\text{m}^3$$

$$\text{则 } y(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_4)}{V} = \frac{2.0}{92}\text{m}^3 = 0.022$$

$$y(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = 1 - 0.022 = 0.978$$

第二步: 由 $p_B = y_B p$ 求 p_B 。

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = y(\text{C}_2\text{H}_4) p = 0.022 \times 101.3\text{kPa} = 2.23\text{kPa}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = y(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) p = 0.978 \times 101.3\text{kPa} = 99.07\text{kPa}$$

【例 1.4】 水煤气的体积分数分别为 H₂O 0.5; CO 0.38; N₂ 0.06; CO₂ 0.05; CH₄ 0.01,