



要點內容

# 普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 工程化学基础

童志平 主编

管棣 周先礼 副主编

本书可作为高等院校化学工程与工艺、应用化学、环境工程、材料工程、生物工程、食品工程、制药工程等专业的教材，也可供从事化工生产、科研、设计、管理等工作的工程技术人员参考。

010-68281177	总发行所	北京	010-68281177	发行所	北京
010-68281177	商务印书馆	北京	010-68281177	发行所	北京
http://www.bjvip.com	地址	北京	010-68281177	发行所	北京
http://www.bjvip.com	网址	北京	010-68281177	发行所	北京
http://www.bjvip.com	网址	北京	010-68281177	发行所	北京
http://www.bjvip.com	网址	北京	010-68281177	发行所	北京

## 高等教育出版社

本书可作为高等院校化学工程与工艺、应用化学、环境工程、材料工程、生物工程、食品工程、制药工程等专业的教材，也可供从事化工生产、科研、设计、管理等工作的工程技术人员参考。

## 内容提要

“工程化学”是高等工程院校非化学化工类专业一门重要的基础课,通过它的学习不仅可使大学生掌握高等教育必需的基础化学知识,还可了解科学研究的方法,提高科学素质,增强分析社会实际问题的能力。本书以化学热力学基础理论和物质结构理论为主线,并与叙述性部分相呼应,强调理论的意义和实际应用,结合相关学科对当前社会热点问题(环境污染及其防治、化学与材料、化学与生命、现代分析测试技术等)展开讨论,加深对基本理论的理解和运用。

本书可用作高等工院校非化学化工类各专业的教材,也可供相关专业选用和参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

工程化学基础/童志平主编. —北京:高等教育出版社,  
2008.9

ISBN 978-7-04-024551-6

I. 工… II. 童… III. 工程化学—高等学校—教材  
IV. TQ02

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第20798号



策划编辑 郭新华 责任编辑 于涛 封面设计 于涛 责任绘图 尹莉  
版式设计 陆瑞红 责任校对 殷然 责任印制 毛斯璐

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街4号  
邮政编码 100120  
总 机 010-58581000  
经 销 蓝色畅想图书发行有限公司  
印 刷 北京嘉实印刷有限公司

购书热线 010-58581118  
免费咨询 800-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landaco.com>  
<http://www.landaco.com.cn>  
畅想教育 <http://www.widedu.com>

开 本 787×960 1/16  
印 张 19.25  
字 数 350 000  
插 页 1

版 次 2008年9月第1版  
印 次 2008年9月第1次印刷  
定 价 22.90元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 24551-00

# 前 言

化学作为素质教育的重要基础课程,对于培养学生具备全面科学素质具有重要作用。当前人类最为关心的重大课题——资源的利用、能源的开发、环境的保护和生命的奥秘等都与化学密切相关。未来工程师不仅要关注某项工程的设计、施工和生产,还必须关注由此带来的能源与环境问题,关注材料的选择与使用以及材料在使用过程中与周围介质的相互作用及改变这些作用的手段问题。能源的利用和节能措施以及环境污染的治理,没有化学知识是不行的;各类材料的选择与使用需要了解物质的组成、结构和化学变化,材料的维护需要化学处理和防腐。正如联合国教科文组织在1988年底提出的国际合作研究的新项目中指出:数学、物理、化学、生物是一切学科的基础,也是进行工程、医学、农业和科技专业教育的基础。

“工程化学”是高等工程院校非化学化工类专业学生的一门重要基础课,通过它的学习不仅可掌握高等教育必需的基础化学知识,还可了解科学研究的方法,提高科学素质,增强分析社会实际问题、进行全面思考和决策判断的能力。它的教学内容和要求,实际上决定了大部分工科毕业生所具备的化学科学素质。本教材是在对近五年来国内外工科普通化学的教学现状作了系统的分析研究,特别是对教学内容和课程体系作了深入探讨并不断实践,结合教育部工科化学课程教学指导委员会对工科普通化学的教学基本要求,将化学理论与工程实践有机结合,精选内容编写而成的。

本书内容以化学热力学基础理论和物质结构理论为主线,并与叙述性部分相呼应,强调理论的意义和实际应用,并结合相关学科,对当前社会热点问题(环境污染及其防治、化学与材料、化学与生命、现代分析测试技术等)展开讨论,加深对基本理论的理解和运用,并尽可能把最新、最准确的信息传达给学生。本书适用于工科院校非化学化工类专业学生。

本书由童志平担任主编,管棣和周先礼担任副主编。各章执笔人分别是:童志平(绪论、第一章、第二章、第三章、第六章、第七章无机材料部分及附录),宋红(第四章),王懿平(第五章),管棣(第八章、第十章),周先礼(第九章),盛草樱

## II 前言

(第七章高分子材料部分)。全书由童志平统稿和定稿。

本书在编写过程中得到了高等教育出版社的大力支持,特别是岳延陆编审、郭新华编辑的关心和指导,同时北京工业大学任仁教授对本书进行主审,对保证本书质量起到关键作用。本书还得到了化学教研室全体教师的帮助和支持,在此谨致深切的谢意。

本书虽经多次试用和修改,但由于编者水平有限,错误和缺点在所难免,敬请各位老师和同学批评指正。

编者

2008年3月

## 郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

**反盗版举报电话：**(010)58581897/58581896/58581879

**反盗版举报传真：**(010)82086060

**E - mail:** dd@hep. com. cn

**通信地址：**北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社打击盗版办公室

**邮 编：**100120

**购书请拨打电话：**(010)58581118

# 目 录

绪论	1
第一章 物质的聚集状态	5
1.1 气体	5
1.2 液体	10
1.3 溶液	11
1.4 固体	12
1.5 超临界状态	13
1.6 物质的其他形态	15
思考题	16
练习题	17
第二章 化学反应热效应与能源利用	18
2.1 化学反应热效应	18
2.2 化学反应热效应的计算	25
2.3 能源	32
练习题	37
第三章 化学反应基本原理	40
3.1 化学反应的方向	41
3.2 化学反应进行的程度和化学平衡	54
3.3 化学反应速率	59
练习题	68
第四章 溶液与离子平衡	72
4.1 稀溶液的通性	72
4.2 水溶液中的酸碱平衡	79
4.3 配合物的解离平衡	88
4.4 难溶电解质的多相离子平衡	93
练习题	101

<b>第五章 电化学与金属腐蚀</b> .....	104
5.1 原电池及其电动势 .....	105
5.2 电极电势及其应用 .....	108
5.3 电解 .....	116
5.4 金属腐蚀及其防护 .....	121
5.5 化学电源 .....	125
练习题 .....	128
<b>第六章 物质结构基础</b> .....	132
6.1 原子结构的近代理论 .....	133
6.2 多电子原子结构和元素周期系 .....	143
6.3 化学键与分子和晶体结构 .....	155
6.4 分子间作用力与表面张力 .....	172
练习题 .....	177
<b>第七章 化学与材料</b> .....	180
7.1 材料科学发展简介 .....	181
7.2 金属及合金材料 .....	182
7.3 电子管和半导体材料 .....	194
7.4 无机非金属材料 .....	196
7.5 磁性材料 .....	198
7.6 有机高分子化合物及材料 .....	199
练习题 .....	217
<b>第八章 化学与环境保护</b> .....	219
8.1 大气污染及其防治 .....	220
8.2 水资源的可持续利用与水污染防治 .....	224
8.3 固体废物及其处理 .....	231
8.4 可持续发展与新的科技革命 .....	233
练习题 .....	236
<b>第九章 化学与生命</b> .....	237
9.1 引言 .....	237
9.2 生物大分子 .....	239
9.3 蛋白质、多肽和氨基酸 .....	242
9.4 酶 .....	247
9.5 核酸 .....	250
9.6 药物学与常用药物 .....	255
练习题 .....	259



第十章 现代分析测试技术简介 .....	260
10.1 引言 .....	261
10.2 现代分析测试技术简介 .....	262
10.3 仪器分析法的发展趋势 .....	272
练习题 .....	273
附表 1 我国法定计量单位 .....	275
附表 2 一些基本物理常数 .....	277
附表 3 一些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数 和标准摩尔熵数据 .....	278
附表 4 一些水合离子的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯 函数和标准摩尔熵数据 .....	282
附表 5 一些弱电解质在水溶液中的解离常数(298.15 K) .....	284
附表 6 一些物质的溶度积(298.15 K) .....	285
附表 7 标准电极电势 .....	287
附表 8 一些配离子的稳定常数和不稳定常数 .....	290
索引 .....	291
参考文献 .....	295
元素周期表	

# 绪 论

## 1. 工程化学简介

化学是研究物质的组成、结构和性质及其变化规律的科学。通过对物质结构理论基础、化学热力学、化学反应的基本规律及与工程实际密切相关的重要元素和化合物、新技术、新材料等基本知识的学习以及化学实验,使学生了解近代化学的基本理论,掌握必要的化学基础知识和一定的实验基本技能,为以后的学习和工作提供必要的化学基础,能在工程技术中以化学的观点观察物质变化的现象,对一些与化学有关的工程技术的实际问题有初步分析的能力。我们从以下几个方面来谈一下。

(1) 化学是一门有其自身特点的基础学科,它广泛地联系着各个方面,一些基本知识和理论无不与生产、生活和工程技术联系在一起。在这里不打算全面叙述,只从一些侧面来说明。比如环境保护问题主要是一些有毒有害化学物质在水和大气中的危害问题,而且是国际、国内非常关注的问题。国家的“三同时”方针对于工科学生就非常重要,它要求工程技术人员对任何一项工程都要做到“同时设计,同时施工,同时进行环境处理”。缺少环境保护措施,再好的设计也不被认可。所设计的产品如果性能好,而且对环境没有污染就会被认为是最好的产品。一台性能好、无污染的内燃机车,也许就是全世界最好的机车。再如,稀溶液的依数性、凝固点下降等知识与冬季建筑施工、机车冬季冷却水防冻、冷藏运输种子等都有联系。作为一名大学生(包括文科和理科学生)来说是必须具备的生活常识和对自然现象认识的基础知识,这些知识应该是大学生知识素质的一部分。

(2) 21世纪社会最为关注的环境、能源、信息、材料和生命等问题都与化学有密切的关系。随着科技的发展、人类的进步,人的文化素质和修养都要相应提高;要接受新技术、高科技的挑战,人们的文化知识也应不断提高。作为一名即将从事工程技术工作的大学生,就更需要具备这些基本知识。

环境问题与化学关系密切。合理利用资源,走可持续发展的道路是一切工程技术生产必须坚持的原则。能源工程与新材料无不与化学知识联系在一起。随着社会的进步,物质生活的丰富,人体健康与微量元素的关系也紧密相连,人

缺铁(Fe)会贫血,缺钙(Ca)会造成骨质疏松,缺锌(Zn)会影响发育,缺碘(I<sub>2</sub>)会造成甲状腺疾病,缺铬(Cr)会得糖尿病等等。合理地补充微量元素,也成为现代生活的时尚。另外许多有害的化学成分是致癌的重要原因。如果缺乏一定的化学基本知识,从另一个角度来看将会影响人们的生活质量。

信息工程中信息采集、处理和执行都需要各种功能材料,需要进行分子设计来满足技术上的需要。计算机原件的微型化,要求分子水平的电子器件已提到议事日程上来。如分子开关 N-邻羟基亚苄基苯胺的研制就备受关注。总之,介绍一些高科技知识主要是丰富学生的知识,尽管没有起到眼前之罕见影响的效果,但开阔了学生的眼界,丰富了学生的知识,增强了学生的创新思维,从总体上看是非常必要的。

(3) 化学学科是一门实验性很强的学科,实践—认识—再实践的辩证唯物主义的世界观处处可以说明。在恩格斯的自然辩证法中许多例证都是关于化学方面的知识,通过化学基本知识的学习不仅拓宽知识面,对于提高学生辩证唯物主义世界观是非常有益的,有利于学生的全面成长。

因此,作为一名大学生,都应该学习化学的基础知识,它不仅与工程技术有关,更重要的是丰富大学生的知识面,开阔其眼界,为今后走向社会,为社会服务,富于创新精神打下良好的基础。

工程化学课程结合相关学科系统地讲授化学基本原理和知识,密切联系工业和现代科技发展的实际,体现化学与工程技术之间的桥梁作用。通过对热化学、化学反应基本原理、电化学与金属腐蚀、物质结构基础、工程材料、化学与生命、现代分析测试技术等基本知识的学习以及化学实验,使学生了解近代化学的基本理论,具备必要的基本知识和一定的实验基本技能,能在工程技术中以化学的观点观察物质变化和现象,培养学生正确的学习方法和研究方法,并进一步培养学生的辩证思维及创新思维。

## 2. 工程化学基本概念

(1) 系统与amp;环境 把一部分物质根据研究的需要人为地与其余部分划分开来,作为研究的对象,被划作研究对象的这一部分物质称为“系统”。系统以外并且与系统密切相关的部分叫做“环境”。系统和环境之间有一个边界,这边界可以是实在的物理界面,也可以是虚构的界面。究竟选择哪一部分物质作为系统并没有一定的规则,而完全是根据客观情况的需要,为了处理问题的方便而定。

如果在系统和环境之间,既有物质交换,又有能量交换,这系统称为敞开系统;例如,有一个敞口的广口瓶,内盛有一定量的水,则这个盛有水的广口瓶就可以看成是敞开系统,因为这时在瓶内外除有热量交换外,还不断产生水的蒸发和气体的溶解。如果在系统和环境之间没有物质交换,只有能量交换,则称这系统为封闭系统;例如,在上述所提到的广口瓶上再加上一个塞子,这样就成为封闭

系统,因为水的蒸发作用和气体的溶解作用都在系统内部进行,而在系统和环境之间仅有热量交换。如果在系统和环境之间既没有物质交换,也没有能量交换,则这系统称为孤立系统;将上述用广口瓶改为杜瓦瓶,就成为孤立系统。

(2) 状态和状态函数 某一热力学系统的状态是系统的物理性质和化学性质的综合表现。规定系统状态性质的物理量称为状态函数。状态函数都是些宏观的物理量,如质量、温度、压力、体积、浓度、密度、黏度、折光率等。这些性质中只要有任意一个发生了变化,我们就说系统的热力学状态发生了变化。这些性质可以分为容量性质和强度性质两类。容量性质的数值与系统中物质的数量成正比,这种性质在系统中有加和性,即整个系统的容量性质的数值是系统中各部分该性质数值的总和,如系统的体积、质量、物质的量等都是容量性质。强度性质的数值与系统中物质的数量无关,这种性质在系统中没有加和性,而整个系统强度性质的数值与各个部分强度性质的数值相同,如系统中气体的压力、温度、黏度、密度等都是强度性质。有时往往两个容量性质之比就成为系统的强度性质,如密度是质量与体积之比。

应当着重指出,系统的热力学状态性质只说明系统当时所处的状态,而不说明系统以前的状态。例如 100 kPa、50 °C 的水,只说明这时系统(即水)处于 50 °C,但不知道究竟这 50 °C 的水是由 100 °C 冷却而来,还是由 0 °C 加热而来。由于状态函数的这一特点,因此当系统由某一状态变化到另一状态时,系统中状态函数的变更就只取决于系统的起始状态(以下简称始态)和最终状态(以下简称终态),而与系统变化的途径无关。

(3) 过程和途径 系统状态所发生的一切变化,我们称为“过程”。如果系统的状态是在温度恒定的条件下发生了变化,则此变化称为“等温过程”;在压力恒定的条件下,系统状态发生了变化,则此变化称为“等压过程”,以此类推。

在系统状态变化时,由一始态到另一终态,可以经由不同的方式。这种由同一始态到同一终态的不同方式就称为不同的“途径”。在这种变化中,系统状态函数的变化数值,不因变化途径的不同而异。也就是说状态函数的变化值与变化的途径无关,只由系统的始态和终态决定。系统的各种性质是相互制约的,若确定了其中的某一些,其他的往往就可以随之而定。例如,对于某一气体,若确定了压力、体积、温度、物质的量这四种性质中的任意三种性质的数值,通过气体状态方程式就可以确定第四种性质的数值。通常在温度不太低、压力不太高的情况下,气体的状态可用理想气体状态方程式来描述,其表达式为

$$pV=nRT$$

式中, $R$  为摩尔气体常数。若已知 1 mol 气体在 273.15 K 和  $1.01325 \times 10^5$  Pa 时所占的体积为  $22.414 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>,代入上式中

$$1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ mol} \times R \times 273.15 \text{ K}$$

$$R = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}}$$

$$= 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

若将压力为 1 大气压(atm), 体积为  $22.414 \text{ dm}^3$  代入式中

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}}$$

$$= 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(4) 聚集状态和相 聚集状态是物质的一种存在形式, 它们决定于分子、原子的相互作用。如果以地球作为系统来说, 固、液、气三态是物质的基本聚集状态, 以“s”表示固态, “l”表示液态, “g”表示气态。

系统中任何分布均匀、物理性质和化学性质均相同的部分称为相。相与相之间存在明显的界面。在界面上, 从宏观的角度来看, 性质的改变是飞跃式的。例如, 将铜片和锌片同时插入盛稀硫酸的烧杯中组成伏打电池, 如果不计气体, 则此电池系统为三相; 两个电极是两个固相, 稀硫酸溶液是一个液相。如果包括气体, 则此电池为四相。

通常任何气体均能无限混合, 所以系统内不论有多少种气体都只有一个气相(在很高的压力下, 例如几百兆帕气压, 气体也可以发生分层现象, 但这种特殊情况一般不在我们讨论之列)。例如, 水蒸气由  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  组成; 而空气由  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  等组成, 它们都只有一个相。液体则视其互溶程度通常可以是一相、两相或三相共存。例如, 酒精由  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  组成, 它们完全互溶, 混合均匀, 只有一相, 称为单相系统; 而在试管中加入苯和水, 虽然都为液态, 但互不相溶, 两液体间有明显界面, 系统中有两个相, 称为多相系统。对于固体, 一般是有一种固体便有一个相, 但固溶体是一个相, 因为在固溶体中粒子的分散程度和在液态溶液中是相似的。

# 第一章

## 物质的聚集状态

### 内容提要

在常温下物质的聚集状态主要为气体(gas)、液体(liquid)和固体(solid),它们都是由大量分子(原子、离子)聚集而成。在一定温度和压力下,物质的三种聚集状态可以互相转化。

本章主要讨论气体、液体和溶液的性质及变化规律并简单介绍固体、等离子体、超高密度态、玻色-爱因斯坦凝聚态和费密凝聚态物质的种类和性质,固体的详细讨论将在第六章中进行。

### 学习要求

1. 了解物质的主要聚集状态及特性。
2. 理解理想气体状态方程和范德华方程的意义,了解分压定律与分体积定律的含义。
3. 了解液体的特性,掌握溶液浓度的表示方法及拉乌尔定律和亨利定律的表达。
4. 了解固体、超临界流体、等离子体等的特性和应用。

### 1.1 气 体

气体分子的能量大,分子之间作用力小,分子作无规则运动,能自动扩散至

充满整个容器。因此,气体无一定的体积和形状。又由于气体分子之间的空隙很大,对它施加压力,体积就缩小。因此,气体的特征是具有扩散性和可压缩性。可以用压力、体积、温度和物质的量来描述气体的状态。

### 1.1.1 理想气体状态方程式

实验表明,表示气体平衡状态的三个参量  $p$ 、 $V$ 、 $T$  之间存在着一定的关系。根据玻意耳定律、盖吕萨克定律和查理定律可以得出:一般气体在密度不太高、压力不太大(与大气压比较)和温度不太低(与室温比较)的实验范围内,一定量气体的体积、压力和温度之间存在下式关系式:

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

式中,  $p$  为压力(单位为 Pa);  $V$  为体积(单位为  $\text{m}^3$ );  $n$  为物质的量(单位为 mol);  $T$  为热力学温度(单位为 K);  $R$  为摩尔气体常数,其值为  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

这种联系  $p$ 、 $V$ 、 $T$  三者的关系式(1.1)叫做气体状态方程式。压力愈低、温度愈高,气体愈符合式(1.1)。我们把在任何温度、任何压力下都严格遵循式(1.1)的气体叫理想气体,故式(1.1)又称为理想气体状态方程式。理想气体实际上是一种假想的气体,这种气体分子是没有体积的质点且分子间没有作用力,是客观上并不存在的一个科学的抽象概念。对于处于低压、高温下的实际气体来说,分子间距离很大,相互作用极为微弱、分子本身大小与整个气体的体积相比可以忽略不计,可近似地看作理想气体。

### 1.1.2 混合理想气体的分压定律和分体积定律

以上我们讨论的为单纯一种气体的行为,实际接触到的气体,大多数是混合气体。例如,空气是  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Ar}$  等多种气体的混合物。通过对低压状态下接近理想气体的混合气体的研究,道尔顿(Dalton J)于 1801 年提出了分压定律,阿马格(Amagat E H)于 1880 年提出了分体积定律,描述了两种或两种以上混合理想气体的行为。

#### 1. 分压定律

设在一体积为  $V$  的容器中,充有温度为  $T$  的  $k$  种互不反应的理想混合气体,各种气体的物质的量分别为  $n_1, n_2, \dots, n_k$ , 总的物质的量  $n$  为

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_k = \sum_{i=1}^k n_i$$

根据理想气体状态方程式  $pV = nRT$ , 则有

$$p = nRT/V = n_1RT/V + n_2RT/V + \dots + n_kRT/V = \sum_{i=1}^k \frac{n_iRT}{V} \quad (1.2)$$

由式(1.2)可以看出,上式右边各项正是温度为  $T$  时各组分单独占据容器

时所具有的压力。定义此压力为混合气体中  $i$  组分的分压力,用符号  $p_i$  表示,则有

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1.3)$$

式(1.2)变为

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_k = \sum_{i=1}^k p_i \quad (1.4)$$

式(1.4)就是理想气体的道尔顿分压定律(law of partial pressure)。可表述为:在温度与体积恒定时,混合气体的总压力等于各组分气体分压力之和。将式(1.3)与式(1.2)相除,得

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} \quad (1.5)$$

式中,  $n_i/n$  为组分  $i$  的物质的量与总的物质的量之比,称为摩尔分数(mole fraction),用  $x_i$  表示,式(1.5)变为

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i$$

$$p_i = px_i \quad (1.6)$$

式(1.6)是道尔顿分压定律的另一种表达形式。可表述为:混合气体中每一种气体组分的分压力等于总压力乘以摩尔分数。

## 2. 分体积定律

当  $T$ 、 $p$  一定时,根据理想气体状态方程  $pV = nRT$ ,有

$$V = nRT/p = n_1 RT/p + n_2 RT/p + \cdots + n_k RT/p = \sum_{i=1}^k \frac{n_i RT}{p} \quad (1.7)$$

由式(1.7)可以看出,上式右边各项正是温度为  $T$ ,压力为  $p$  时各组分单独存在时所占有的体积,定义此体积为混合气体中各组分的分体积,用符号  $V_i$  表示,则有

$$V_i = \frac{n_i RT}{p} \quad (1.8)$$

式(1.7)变为

$$V = V_1 + V_2 + \cdots + V_k = \sum_{i=1}^k V_i \quad (1.9)$$

式(1.9)即为理想气体的阿马格分体积定律(law of partial volume)。可表述为:在温度和压力恒定时,混合气体的体积等于组成该混合气体的各组分的分体积之和。

式(1.8)和式(1.7)相除则得

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = x_i$$



$$V_i = Vx_i \quad (1.10)$$

$V_i/V$  称为体积分数,在数值上等于摩尔分数。由式(1.10)可以看出,混合气体中某一组分的分体积等于总体积乘以摩尔分数。比较式(1.6)与式(1.10)可见,对于理想气体混合物,压力分数、体积分数和摩尔分数都是一致的,此概念在化工计算中很有用。

在混合气体中,气体整个地充满整个容器,不能认为某种气体占据了多少体积,只能讲各组分气体对维持  $T$ 、 $p$  不变所作的贡献。当混合气体分离时(例如吸收其中某一组分的气体),混合气体总体积发生变化。由此可显现“分体积”的意义,对化工生产具有重要的指导作用。

### 1.1.3 实际气体的状态方程——范德华方程

上述分压定律和分体积定律是建立在理想气体模型基础上,对于实际气体只有在低压和高温下才适用。在低温高压下,实际气体毫无例外地都发生了对理想气体规律的显著偏离,温度愈低或压力愈高,偏差也愈大,而且对不同的气体其偏差的大小也不相同。这是因为在低温高压下,随着分子平均动能的降低和气体分子间距离的缩短,分子自身的体积和分子之间的吸引力这两种因素已不能被忽略,这时气体不能作为理想气体来处理,而应视作实际气体。实际气体的行为应该如何描述呢?

到目前为止,描述实际气体的状态方程至少有 200 种,但被人们广为采用和接受的是 1873 年由范德华(van der Waals)提出的著名的范德华方程式。它是在理想气体状态方程的基础上,抓住实际气体与理想气体产生差异的最根本原因,在压力项和体积项上对理想气体进行修正而得到。

首先考虑体积的修正。在理想气体模型中,分子是看作没有体积的质点,在  $pV=nRT$  中, $V$  可理解为分子可以自由活动的空间,它等于容器的体积。但实际气体由于分子有一定大小,所以自由活动的空间比理想气体体积小,它不再是  $V$ ,而应在  $V$  中减去气体分子自身所占体积的修正项  $b$ ,于是在不考虑气体分子间引力情况下,1 mol 气体的状态方程应修正为

$$p(V_m - b) = RT \quad (1.11)$$

再考虑压力的修正。理想气体分子间没有引力,而实际气体分子所受的引力与其所处的位置有关。如图 1.1 所示,当实际气体分子在容器内部时,它各个方向受到相同的吸引力,联合作用的合力相互抵消而等于零。但对靠近器壁

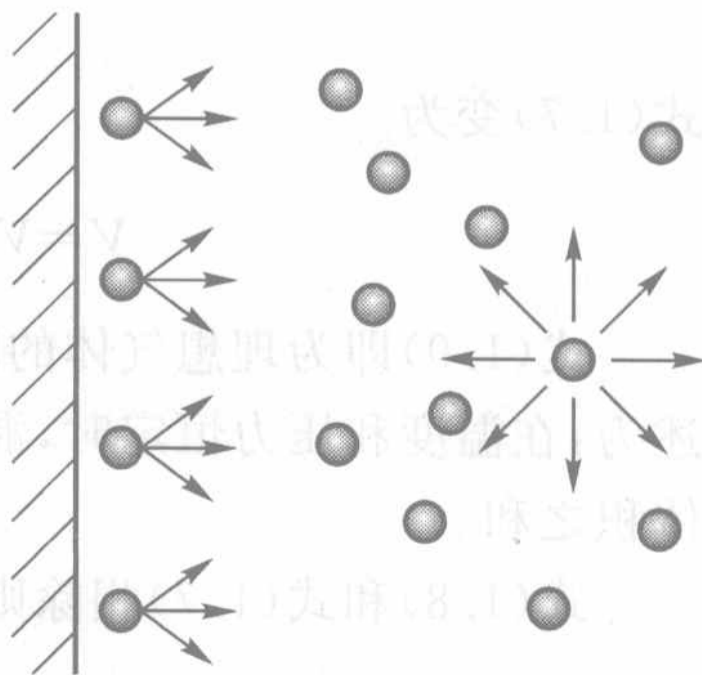


图 1.1 内压力