



高职高专“十一五”规划教材

物 理 化 学

刘风云	主编
穆念孔	副主编
吴英绵	主审



化学工业出版社



教育部推荐“十一五”国家重点图书

物理化学

第三版
上册
下册

◎ 化学工业出版社

高职高专“十一五”规划教材

物 理 化 学

刘风云 主 编

穆念孔 副主编

吴英绵 主 审



化学工业出版社

· 北 京 ·

针对高等职业技术教育对化工类各专业人才培养的需要,本书重点阐述物理化学基本概念、基本理论及其在生产中的有关应用。每章开始均设有学习目标,章末有阅读材料、思考题与习题,以强化理论在实际中的运用及课后训练。

全书内容共分8章:物质的 p - V - T 关系;化学热力学基础;混合物与溶液;相律和相图;化学平衡;电化学;化学动力学与催化作用;界面现象与胶体。

本书为高等职业技术学院化工类及相关专业的物理化学课程教材,也可供其他从事化工类及相关专业的人员参考。

主 编 刘风云
主 编 刘念慈
审 主 梁英吴

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/刘风云主编. —北京:化学工业出版社,
2008.6

高职高专“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-03091-7

I. 物… II. 刘… III. 物理化学-高等学校:技术
学院-教材 IV. O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第085334号

责任编辑:张双进
责任校对:陶燕华

装帧设计:周 遥

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15 字数382千字 2008年8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:26.00元

版权所有 违者必究

前 言

物理化学是化工类人才培养过程中有着及其重要作用的课程。通过物理化学的教学和训练,形成思维能力、实验能力、创造能力,使培养出的化工类人才具有较好的理论素养和拓展能力。

本书是适用于高职高专化工及其相关专业使用的教材。在教材内容上,遵循理论知识“必需、够用”的原则,有针对性地选择应用性、实用性较强的内容。对基本定律与公式的推导尽量做到简练易懂,重点讲明物理意义及适用条件,并配备较多紧密联系实际例题,总结规律、强化应用,提高学生分析问题、解决问题的能力。每章后均有思考题与习题,并附有参考答案,便于教学使用。

全书共分八章,其中绪论、第一章由陈丽萍编写;第二章由毛云飞编写;第三章由穆念孔编写;第四章由周培编写;第五章由束影编写;第六章、第七章、第八章、附录由刘风云编写,全书由刘风云主编统稿,穆念孔任副主编。

全书由吴英绵教授主审,对书中的不足提出了宝贵的修改意见,在此表示衷心的感谢。限于编者水平,书中有不妥之处,欢迎读者指正,提出宝贵意见。

编者

2008年5月

目 录

绪论	1
第一章 物质的 p - V - T 关系	3
第一节 物质的聚集状态及气体实验定律	3
第二节 气体状态方程	4
第三节 气体的液化和液体的饱和蒸气压	10
阅读材料	13
思考题与习题	13
第二章 化学热力学基础	15
第一节 热力学基本概念	15
第二节 热力学第一定律及焓	21
第三节 热力学第一定律的应用	26
第四节 热力学第二、第三定律	35
思考题与习题	51
第三章 混合物与溶液	54
第一节 混合物与溶液	54
第二节 偏摩尔量与化学势	56
第三节 拉乌尔定律与亨利定律	61
第四节 理想稀溶液的依数性及分配定律	63
思考题与习题	68
第四章 相律和相图	71
第一节 相平衡和相律	71
第二节 单组分系统相图	73
第三节 单组分系统两相平衡时温度和压力的关系	75
第四节 理想液态混合物与理想稀溶液	77
第五节 真实液态系统	82
第六节 二组分部分互溶和完全不互溶双液系统	86
第七节 二组分固-液系统	89
第八节 三组分平衡体系相图	92
思考题与习题	97
第五章 化学平衡	100
第一节 化学平衡热力学	100
第二节 等温方程与标准平衡常数	101
第三节 化学反应标准平衡常数与平衡组成的计算	104
第四节 影响化学平衡的因素	107
第五节 理想气体与纯固体或纯液体反应的平衡	112
第六节 真实气体与真实溶液中化学反应的平衡	114
阅读材料	115

思考题与习题	116
第六章 电化学	119
第一节 电解质溶液	119
第二节 可逆电池电动势	127
第三节 不可逆电极过程	138
阅读材料	147
思考题与习题	148
第七章 化学动力学与催化作用	151
第一节 化学动力学研究的内容及方法	151
第二节 化学反应速率	151
第三节 化学反应机理及基元反应	153
第四节 简单级数化学反应	155
第五节 化学反应速率与温度的关系及活化能	160
第六节 典型复合反应及近似处理	164
第七节 催化剂对反应速率的影响	172
阅读材料	178
思考题与习题	179
第八章 界面现象与胶体	182
第一节 表面张力	182
第二节 液体的界面现象	184
第三节 吸附	189
第四节 表面活性剂	196
第五节 分散体系	200
第六节 溶胶的制备与性质	201
第七节 溶胶的稳定性与聚沉	211
第八节 高分子溶液	215
第九节 粗分散系统乳状液	219
阅读材料	223
思考题与习题	224
附录	227
附录一 某些气体的范德华常数	227
附录二 某些物质的临界参数	227
附录三 某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	228
附录四 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 (298K)	228
附录五 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 (298K)	231
附录六 一些电极的标准电极电势 (298K)	231
参考文献	233

绪 论

一、物理化学研究对象的内容、任务

化学变化表面上千变万化,错综复杂,但从本质上说都是原子或原子团的重新排列组合,在排列组合过程中,一些化学键拆散了,一些新的化学键生成了。化学变化在客观上存在着一定的规律性。对化学变化规律的了解,有助于人们能动地去改造客观世界。

化学和物理之间总是紧密相连的,化学过程包含或是伴有物理过程。例如,化学反应时常伴有物理变化如体积的变化、压力的变化、热效应、电效应、光效应等,同时,温度、压力、浓度的变化、光的照射、电磁场等物理因素的作用也都可能引起化学变化或影响化学变化的进行。另一方面,分子中电子的运动、原子的转动、振动,分子中原子相互间的作用力等微观物理运动状态,则直接决定了物质的性质及化学反应能力。人们在长期的实践过程中注意到,物质的性质与化学反应相互联系,并且加以总结,逐步形成了一门独立的学科分支即做物理化学。

物理化学是一门从物质的物理现象和化学现象的联系入手,来探究化学变化基本规律的一门科学。

一切学科都是为了适应一定社会生产的需要而发生和发展起来的,不同的历史时期则有不同的要求。化学是一门中心学科,它与社会多方面的需要有关。人们要为全人类提供食物、开发资源、开发新的能源、提供穿衣和住房、合成新的材料、征服疾病、改善健康、增强国防以及控制和保护人们赖以生存的环境,都得依靠化学作为强有力的助手。化学已成为国民经济的重要支柱。物理化学作为化学学科的一个分支,它所担负的主要任务是探讨和解决下列三个方面的问题。

1. 化学变化的方向和限度问题(化学热力学)

一个化学反应在指定的条件下能否朝着预定的方向进行?如果这个反应能够进行,则它将达到什么限度?外界条件如温度、压力、浓度等对反应有什么影响?如何控制外界条件使人们所设计的新的反应途径能按所预定的方向进行?对于一个给定的反应,能量的变化关系怎样?它究竟能为人们提供多少能量?例如,目前合成氨的工业生产,都是在高温高压下进行,这种流程不仅设备要求高、投资多,而且生产条件不易控制,那么能否在常温常压下合成氨?如果可能,氨的理论产率是多少?如此等。研究这一类问题是属于化学热力学的范畴,它主要解决变化的可能性和方向性的问题以及与平衡有关的一些问题。

2. 化学反应的速率和机理问题(化学动力学)

一个化学反应的速率究竟有多大?反应是经过什么样的机理(或历程)进行的?外界条件(如温度、压力、浓度、催化剂等)对反应速率有什么影响?怎样才能有效地控制化学反应、抑制副反应的发生,使之按人们所需要的方向和适当的速率进行等。例如,在常温常压下合成氨在理论上是完全可能的,关键是需要找到最合适的催化剂和最合适的反应途径(模拟生物固氮就是一条可行的途径)。研究这一类的问题构成物理化学中的另一个部分叫做化学动力学。它主要是解决反应的速率和历程问题。

3. 物质结构和性能之间的关系(结构化学)

物质的性质从本质上说是由物质内部的结构所决定的。深入了解物质内部的结构,不仅

可以理解化学变化的内因,而且可以预见到在适当外因的作用下,物质的结构将发生什么样的变化。例如,研究与氮分子有关的配合物的结构,以及这些结构在不同条件下的变化,就有利于在常温常压下寻找固氮的途径,又如研究高分子的性能和结构的关系,就为合成各种特殊需要的高分子材料提供了资料。关于结构与性能的研究则构成了物理化学中的另一个部分叫物质结构,它主要是从微观的角度研究有关反应的本质问题。

本书只涉及化学热力学和化学动力学两方面的内容。

二、物理化学的研究方法

物理化学是自然科学的一个分支,它的研究方法和一般的科学研究方法有着共同点。广义地说,人们可采用微观和宏观的观点对化学体系进行研究。微观观点直接应用分子概念,宏观观点是研究物质的宏观性质,而不直接涉及分子的概念。

根据所研究的对象、方法以及现阶段的历史发展,人们可将物理化学划分为四个主要的领域,即热力学、量子化学、统计力学和化学动力学。

热力学是以很多质点所构成的体系为研究对象,以经验概括出的两个定律(热力学第一定律和第二定律)为基础,经过严密的逻辑推理,建立了一些热力学函数,用以判别变化的方向和平衡条件。

动力学是研究过程速率的科学,如研究化学反应(包括在电极上进行的反应)的速率和历程,研究扩散的影响。许多快速反应,如化学异构、质子传递、光分解等都可用激光进行测量。

在化学品的制备过程中,首先要考虑的问题是当原料相互作用,在给定的条件下得到什么产品、最大产量是多少?另外,怎样将产品一一分离出来,得到高纯度的产品?这就涉及物理化学的理论。前者主要由化学反应平衡原理来分析和研究,后者则由相平衡原理来分析和研究。从一个产品合成路线的选择,工艺流程的确定,到反应器的设计,产品的分离提纯都要应用物理化学的理论,所以学习物理化学是必要的。

三、物理化学课程的学习要求和方法

1. 要求

① 掌握热力学基本概念,应用热力学的基本原理,对化工生产过程中能量转化和平衡进行分析。

② 初步掌握反应速率的概念以及各种因素对反应速率的影响。

③ 基本掌握物理化学的计算方法,数据处理以及分析、绘制图像。

④ 掌握物理化学实验的基本原理和技能,要求能正确使用仪器和设备。

2. 学习方法

① 了解每章的学习要求,掌握章节的重点和难点。

② 学习时,要注重基本概念和公式理解的准确性,弄清适用条件。

③ 要重视习题的练习,习题是巩固和消化理论知识的重要手段应在复习的基础上进行。此外,实验要独立操作,积极思考,要认真做实验。实验是理论联系实际的重要手段。

④ 物理化学是一门系统性较强的课程。它常常涉及数学、物理和化学的知识,物理化学各章节相互衔接,前后联系密切,除课堂上有选择地强调或补充相关的内容外,必须及时复习,融会贯通。

第一章 物质的 p-V-T 关系

【学习目标】

1. 理解理想气体概念及特点, 掌握理想气体状态方程式及有关计算。
2. 掌握分压定律和分体积定律及其应用。
3. 了解临界参数的意义和气体液化的作用, 了解饱和蒸气压的概念。

第一节 物质的聚集状态及气体实验定律

一、物质的聚集状态

物质主要有三种聚集状态: 液态、固态、气态。为何物质会有不同的聚集的状态, 是因为物质由大量的微粒(分子、原子或离子等)组成, 这些微粒都是非常微小的粒子, 并且在不停地运动。这些微粒在运动时, 不同的距离、不同微粒的作用力也不同。微粒间距离越小, 作用力越强, 微粒的无规则运动程度越低。

由此可知: 物质的状态除了微粒本身的性质以外, 还取决于微粒间距离, 而微粒间距离主要由外界条件(如温度、压力等)决定。例如水在常压(101.325kPa)下 0℃ 时结冰, 100℃ 时变成水蒸气。其中, 气体因其具有良好的流动性和混合性而成为化工生产中最常见的聚集状态。以下主要介绍气体的性质。

二、低压气体实验定律

1. 波义耳定律

在一定温度下, 一定量气体的体积与压力(低压)成反比

$$pV = nRT = k_1$$

这就是波义耳定律。

- ① 前提: 低压气体, 一定量, 一定温度气体。
- ② 定律表达: 在一定温度下, 一定量的气体其体积与压力成反比。
- ③ 数学表达式:

$$pV = k_1$$

式中, k_1 为常数, 其大小取决于气体的种类、质量和温度。

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (1-1)$$

式中, p_1 , V_1 是状态 1 时的压力和体积; p_2 , V_2 是状态 2 时的压力和体积。

2. 盖·吕萨克定律

一定压力下, 一定量的气体, 其体积与绝对温度成正比

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{p} = k_2$$

这就是盖·吕萨克定律。

- ① 前提: 低压气体, 一定量, 一定压力气体。
- ② 定律表达: 在一定压力下, 一定量气体其体积与热力学温度成正比。
- ③ 数学表达式:

$$V = k_2 T$$

$$V_2/V_1 = T_2/T_1 \quad (1-2)$$

式中, k_2 为常数, T_1 (T_2) 为状态 1 (2) 时的热力学温度。

3. 阿伏加德罗定律

一定压力和温度下, 气体的体积与物质的量成正比

$$V = nRT/p = k_3 n$$

这就是阿伏加德罗定律。

① 公式前提: 低压气体, T 、 p 一定。

② 定律表达: 在一定压力和温度下, 气体的体积与物质的量成正比。

③ 数学表示式:

$$V = k_3 n \quad (1-3)$$

$$k_3 = V/n = V_m \quad (1-4)$$

式中 n ——气体物质的量, mol;

k ——常数, 其值与气体的温度和压力有关;

V_m ——摩尔体积, m^3/mol (无机化学中曾用过标准状况下气体的摩尔体积为 $22.4\text{L}/\text{mol}$, 即 $0.0224\text{m}^3/\text{mol}$)。

【例 1-1】 恒温下, 一密闭活塞开始时, $p = 101.3\text{kPa}$, $V = 5 \times 10^{-2}\text{m}^3$, 当把压力增大到 $p = 2 \times 101.3\text{kPa}$, 体积变化到多少?

解

$$p_A V_A = p_B V_B$$

$$V_B = p_A V_A / p_B = \frac{101300 \times 5 \times 10^{-2}}{2 \times 101300} = 2.5 \times 10^{-2}\text{m}^3$$

第二节 气体状态方程

一、理想气体

1. 理想气体的微观模型

已经知道, 实际气体分子都具有一定的体积, 分子之间都具有相互作用力。为了研究的方便引入了理想气体的概念。

理想气体的微观模型:

① 气体分子本身没有体积;

② 分子之间没有相互作用力, 因此在任何温度和压力下都能严格遵守气体的一些基本定律。

2. 理想气体状态方程

理想气体状态方程表达式

$$pV = nRT \quad (1-5)$$

式中 p ——气体的压力, Pa (帕) (SI 制);

V ——一定量气体在该温度下的体积, m^3 ;

T ——热力学温度, $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$ (严格讲应为 273.15);

R ——摩尔气体常数, $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

在任何温度和压力下都能严格遵守 $pV = nRT$ 的气体称为理想气体。

气体的摩尔体积 V_m , 将 $V_m = V/n$ 代入方程, 则

$$pV_m = RT$$

又由于

$$n = \frac{m}{M}$$

同样代入后得

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-6)$$

式中 m ——气体质量, kg 或 g;

M ——摩尔质量, kg/mol 或 g/mol, m 和 M 注意单位上下一致。

当气体从 A 状态变成另一种 B 状态时, 这时理想气体状态方程就变成了

$$p_A \frac{V_A}{T_A} = p_B \frac{V_B}{T_B} = nR \quad (1-7)$$

3. 通用摩尔气体常数 R 的数值和单位

从理想气体状态方程中可以看到 R 的单位取决于 p 、 V 的单位, 而 T 的单位不能改变。当 p 和 V 都取国际单位制时, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。当 p 、 V 取其他单位时, R 的单位和数值见表 1-1。由此可知, R 的单位仅与物理量的单位有关, 而与理想气体的种类和性质无关的。

表 1-1 不同单位和数值的气体常数

单位	$\text{L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$\text{m}^3 \cdot \text{Pa}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
R 的数值	0.08206	8.314	8.314

理想气体状态方程是一个表达了 p 、 V 、 T 、 n 四个量间关系的方程式。这四个量之间, 只要知道了其中的三个量, 就可以求另一个量。理想气体状态方程适用于低压下的实际气体。

【例 1-2】 体积为 0.2 m^3 钢瓶盛有 CO_2 890g, 当温度为 0°C 时, 问钢瓶内气体的压力为多少?

已知 $V = 0.2 \text{ m}^3$ $m = 890 \text{ g}$ $M = 44 \text{ g/mol}$ $T = 273 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 求 p

解 将该气体视为理想气体, 根据 $pV = nRT$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} = 2.30 \times 10^5 \text{ Pa} = 230 \text{ kPa} = 0.23 \text{ MPa}$$

【例 1-3】 求在 273 K 、压力为 230 kPa 时, 某钢瓶中所装 CO_2 气体的密度。

已知 $T = 273 \text{ K}$ $p = 230 \text{ kPa}$ $M(\text{CO}_2) = 0.044 \text{ kg/mol}$

解 由

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ 与 } pV = nRT$$

得

$$p = \frac{n}{V}RT = \frac{mRT}{VM} = \frac{\rho RT}{M}$$

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{230 \times 10^3 \times 0.044}{8.314 \times 273} = 4.46 \text{ kg/m}^3$$

【例 1-4】 某厂氢气柜的设计容积为 $2.00 \times 10^3 \text{ m}^3$, 设计容许压力为 $5.00 \times 10^3 \text{ kPa}$ 。设 H_2 为理想气体, 问气柜在 300 K 时最多可装多少千克 H_2 ?

$$\text{解 } m = nM = \frac{pV}{RT} = \frac{0.002 \times 5.00 \times 10^6 \times 2.00 \times 10^3}{8.314 \times 300} = 8.08 \times 10^3 \text{ kg}$$

4. 理想气体混合物的摩尔质量

纯气体的摩尔质量是确定的, 理想气体混合物的摩尔质量可求其平均摩尔质量 $\bar{M}$ 。如空气的平均摩尔质量为 29 g/mol 。混合物的摩尔质量 $\bar{M}$ 可用混合物的总质量 m 除以混合物的

总的物质的量表示, 即

$$\bar{M} = \frac{m}{n}, \quad m = m_A + m_B, \quad n = n_A + n_B$$

$$\bar{M} = \frac{n_A}{n} M_A + \frac{n_B}{n} M_B = y_A M_A + y_B M_B \quad (1-8)$$

式中 M_B ——组分 B 的摩尔质量;

y_B ——组分 B 的摩尔分数。

推论: $\bar{M} = \sum y_i M_i$

即混合物的摩尔质量等于气体混合物中各物质的摩尔质量 M_i 与摩尔分数的 y_i 乘积。

以 $\bar{M}$ 代替 M 代入公式 $p = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{\bar{M}V}$ 进行计算。

【例 1-5】求 1kg STP (即 0°C, 101.3kPa) 干空气 (含 O₂ 和 N₂ 的体积分数分别为 21%、79%) 有多少立方米?

解 设空气近似为理想气体。

先求平均分子量

$$\begin{aligned} \bar{M}_{\text{空气}} &= y_{\text{氧气}} M_{\text{氧气}} + y_{\text{氮气}} M_{\text{氮气}} \\ &= 0.21 \times 0.032 + 0.79 \times 0.028 = 0.02884 \text{ kg/mol} \end{aligned}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{mRT}{\bar{M}p} = \frac{1 \times 8.314 \times 273.15}{0.02884 \times 101.3 \times 10^3} = 0.777 \text{ m}^3 \quad (\text{STP})$$

【例 1-6】3.897 × 10⁻⁴ kg C₂H₆ 及 C₄H₁₀ 的混合气体, 在 20°C, 101.3kPa 下体积为 2 × 10⁻⁴ m³, 求两气体的分压。

解 A 表示 C₂H₆, B 表示 C₄H₁₀

$$m = n(y_A M_A + y_B M_B) = n[y_A M_A + (1 - y_A) M_B] \quad [1-10]$$

由 $V = \frac{nRT}{p}$ 求出 $n = 8.317 \times 10^{-3} \text{ mol}$

代入上式得 $y_A = 0.398$, $y_B = 0.602$

$$p_A = y_A \times 101.3 = 40.3 \text{ kPa}$$

$$p_B = y_B \times 101.3 = 61.0 \text{ kPa}$$

或

$$p_B = 101.3 - 40.3 = 61.0 \text{ kPa}$$

二、道尔顿分压定律与阿马伽分体积定律

1. 道尔顿分压定律

(1) 混合气体的组成 均匀混合而成的气体混合物中的组分含量, 可以用摩尔分数 y_B 来表示, 其组成

$$y_B = \frac{n_B}{n} \quad (1-9)$$

式中 y_B ——混合气体中任一组分 B 的摩尔分数, 无量纲;

n_B ——混合气体中任一组分 B 的物质的量, mol;

n ——混合气体总的物质的量, $n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + \dots$, mol。

【例 1-7】在 300K、748.3kPa 下, 某气柜中有 0.140kg 一氧化碳及 0.0020kg 氢气, 求 CO 和 H₂ 的摩尔分数。

解 先求两种物质的物质的量

$$n(\text{CO}) = \frac{m(\text{CO})}{M(\text{CO})} = \frac{0.140}{0.028} = 5.00 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{0.020}{0.002} = 10.0 \text{ mol}$$

$$n = n(\text{CO}) + n(\text{H}_2) = 15.0 \text{ mol}$$

$$y(\text{CO}) = 0.333$$

$$y(\text{H}_2) = 1 - 0.333 = 0.667$$

(2) 分压定律 在一定温度 T 下, 体积为 V 的容器中盛有 1、2 两种理想气体, 其物质的量分别为 n_1 、 n_2 , 此时所产生的气体压力为 p , 即为 1、2 两种理想气体共同作用于单位容器壁上的压力称为总压力, 简称气体压力 p 。理想气体 1、2 各自独立存在于该温度 T , 体积为 V 下的容器的压力称为各组分的分压力 p_1 、 p_2 [如 B 组分的分压为 p_B 或用 $p(B)$ 表示], 则

$$p = p_1 + p_2 \quad (1-10)$$

即理想气体混合物的总压力等于各种理想气体单独存在, 且具有理想气体混合物一样的温度和体积时的分压之和, 这叫做道尔顿分压定律, 简称分压定律。

分压定律的表达式

$$p = \sum_B p_B \quad (1-11)$$

根据分压定律可以得到

$$p_B = y_B p \quad (1-12)$$

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1-13)$$

$$\sum_B p_B = \sum_B y_B p = p \quad (1-14)$$

说明: 某组分的分压是该组分的摩尔分数与混合气体总压的乘积。 y_B 的总和等于 1。分压是指混合气体中某组分单独存在, 并与混合气体具有相同的体积和温度时所具有的压力。实际气体只有在低压下接近理想气体时才能适用。

【例 1-8】 在 300K, 将 101.3kPa、 $2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的氧气与 50.65kPa、 $2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的氮气混合, 混合后的温度为 300K, 总体积为 $4.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 求总压力为多少?

解 因混合前后的体积不同, 故混合前两气体的分压不符合分压定律的条件。

混合前后温度不变, 故

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{101.3 \times 10^3 \times 2.00 \times 10^{-3}}{4.00 \times 10^{-3}} = 50.65 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = \frac{50.65 \times 10^3 \times 2.00 \times 10^{-3}}{4.00 \times 10^{-3}} = 25.325 \text{ kPa}$$

$$p = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) = 75.975 \text{ kPa}$$

2. 阿玛格分体积定律

混合理想气体中某组分 B 单独存在, 并且与混合理想气体的 T 、 p 相同时, 所具有的体积, 称为混合理想气体中某组分 B 的分体积。

混合理想气体的总体积等于组成混合理想气体的各组分的分体积之和, 这就是阿玛格分体积定律, 表达式为

$$V = \sum_B V_B \quad (1-15)$$

根据分体积定律可以得到如下的关系

$$V_B = y_B V \quad (1-16)$$

$$V_B = \frac{n_B RT}{p} \quad (1-17)$$

$$\sum_B V_B = \sum_B y_B V = V \quad (1-18)$$

说明: 某组分的分体积是该组分的摩尔分数与混合气体总体积的乘积。 y_B 的总和等于 1。分体积是在与混合气体相当的压力和温度的条件下各气体的体积。实际气体只有在低压下接近理想气体时才能适用。

【例 1-9】某厂锅炉的烟囱每小时排放 573m^3 (STP) 的废气, 其中 CO_2 的含量为 23.0% (摩尔分数), 求每小时排放 CO_2 的质量。

已知 $V=573\text{m}^3$ $T=273.15\text{K}$ $p=101325\text{Pa}$ $Y(\text{CO}_2)=0.23$ 求 $m(\text{CO}_2)$

解 $V(\text{CO}_2)=Y(\text{CO}_2)\times V=0.23\times 573\text{m}^3=132\text{m}^3$

根据 $pV=nRT$

$$n(\text{CO}_2)=\frac{pV(\text{CO}_2)}{RT}=101325\times 132/(8.314\times 273.15)\text{mol}=5.89\times 10^3\text{mol}$$

$$m(\text{CO}_2)=n(\text{CO}_2)\times M(\text{CO}_2)=5.89\times 10^3\times 44\text{g}=2.59\times 10^5\text{g}=259\text{kg}$$

【例 1-10】已知某混合气体的体积分数为 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 88%, HCl 10% 及 C_2H_4 2% 于恒定 101.3kPa 压力下经水洗去 HCl 气体, 求剩余气体 (不考虑所含水蒸气) 中各组分的分压?

已知 $p=101.3\text{kPa}$ $y(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})=0.88$ $y(\text{HCl})=0.1$ $y(\text{C}_2\text{H}_4)=0.02$

求除去 HCl 气体后 $p(\text{C}_2\text{H}_4)$ 、 $p(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})$

分析: 未告诉具体的体积可任取一个体积, 不过应注意所取的体积必须要便于计算, 如本例中可取 100m^3 。

解 取 100m^3 总气体, 则 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 88% 即 88m^3 , HCl 10% 即 10m^3 及 C_2H_4 2% 即 2m^3 。

除去 HCl 后剩余气体中 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 88% 即 88m^3 , C_2H_4 2% 即 2m^3 , 总体积为 90m^3 。

第一步由 $y_B=V_B/V$ 计算 y_B 。

混合后

$$y(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})=\frac{88}{90}=0.978$$

$$y(\text{C}_2\text{H}_4)=\frac{2}{90}=0.022$$

第二步由 $p_B=y_B p$ 计算 p_B 。

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

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

【例 1-11】设有一混合气体, 压力为 101.3kPa, 其中含 CO_2 、 O_2 、 C_2H_4 、 H_2 四种气体。用气体分析仪进行分析, 气体取样 $100\times 10^{-3}\text{L}$, 首先用氢氧化钠溶液吸收 CO_2 , 吸收后剩余气体为 $97.1\times 10^{-3}\text{L}$, 接着用焦性没食子酸溶液吸收 O_2 后, 还剩 $96.0\times 10^{-3}\text{L}$, 再用浓硫酸吸收 C_2H_4 , 最后尚余 $63.2\times 10^{-3}\text{L}$, 试求各种气体的摩尔分数及分压?

解 各种气体的分体积为

$$V(\text{CO}_2)=(100-97.1)\times 10^{-3}\text{L}=2.9\times 10^{-3}\text{L}$$

$$V(\text{O}_2)=(97.1-96.0)\times 10^{-3}\text{L}=1.1\times 10^{-3}\text{L}$$

$$V(\text{C}_2\text{H}_4)=(96.0-63.2)\times 10^{-3}\text{L}=32.8\times 10^{-3}\text{L}$$

$$V(\text{H}_2)=63.2\times 10^{-3}\text{L}$$

各气体的摩尔分数为

$$y_B = \frac{V_B}{V}$$

$$y(\text{CO}_2) = 0.029$$

$$y(\text{O}_2) = 0.11$$

$$y(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.328$$

$$y(\text{H}_2) = 0.632$$

各种气体的分压

$$p_B = p \times y_B$$

$$p(\text{CO}_2) = 0.029 \times 101.3 = 1.94 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = 0.11 \times 101.3 = 1.11 \text{ kPa}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.328 \times 101.3 = 33.2 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = 0.632 \times 101.3 = 64 \text{ kPa}$$

三、真实气体的范德华方程与压缩因子

真实气体只有在高温、低压下，可以近似于理想气体来处理。当温度较低，压力较高时，真实气体将产生较大的偏差。其处理方法如下。

1. 真实气体对理想气体的偏差的原因

理想气体本身没有体积，但真实气体的分子体积的确是存在的。只有在高温低压下分子十分稀薄，气体本身体积与运动空间相比才可以略而不计；反之，在高压低温下真实气体本身的体积不能忽略。例如氮气分子，把其分子看成球形时，每个分子的体积 $V_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 = 14 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ，1mol 氮气本身的体积为 $V = 6.02 \times 10^{23} \times V_1 = 8.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 。在标准状况下 (0°C 101.3kPa) 下，1mol 氮气的体积为 $22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，其分子的本身的体积只占气体体积的 $3/10^4$ 。当压力增加到 1000atm 时，气体的体积缩小为 $22.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ，那么，分子的本身的体积占气体体积的 $3/10$ 。显然，在高压低温下分子本身的体积不能忽略。

另外，理想气体分子间没有作用力，但真实气体分子间确有作用力存在，而且以分子间吸引力为主。在温度较高时，由于分子运动激烈，分子运动的动能较大，相对而言，分子间的作用力可以忽略；另一方面，在压力较低时，气体密度较小，分子间距较大，分子间引力也可忽略不计；然而，在低温或高压下分子间的作用力不容忽略。

2. 压缩因子

真实气体状态方程通常较复杂。在工程速算上，在理想气体状态方程基础上引入校正因子，即可用于真实气体。

$$pV = ZnRT \quad (1-19)$$

式中 Z ——校正因子，也叫压缩因子。

$$V_{\text{真实}} = Z \frac{nRT}{P} = ZV_{\text{理论}} \quad (1-20)$$

对理想气体来说 $Z=1$ 。

如 $Z>1$ ， $V_{\text{真实}}>V_{\text{理想}}$ ，即真实气体的体积大于理想气体，比理想气体难压缩。

如 $Z<1$ ， $V_{\text{真实}}<V_{\text{理想}}$ ，即真实气体的体积小于理想气体，比理想气体易压缩。

“ Z ”集中了真实气体对理想气体的偏差，以压缩比加以表达，因而得到压缩因子，据此可以作出压缩因子图，但是该图只能适用于一种气体。故要许许多多张压缩因子图，使用时不很方便。

3. 真实气体 p 、 V 、 T 关系的处理方法之一——范德华方程式

范德华方程考虑了两个方便：体积修正和压力修正因子。

在 $pV_m = RT$ 方程式中的 p 是指分子间无引力时, 气体分子碰撞容器所产生的压力。但由于分子间引力的存在, 真实气体所产生的压力要比无吸引力时小。若真实气体表现出的压力为 p , 换算成没有引力时 (作为理想气体) 的压力应该为 $p + a/V_m^2$ 。范德华把 a/V_m^2 项称为分子内压, 它反映分子间引力对气体压力所产生的影响。

同样, 在 $pV_m = RT$ 方程式中的 V_m 是指 1mol 气体分子自由活动的空间。理想气体因为分子本身没有体积, 则 V_m 等于容器的体积。而真实气体考虑到分子本身的体积, 所以 1mol 的气体自由活动的空间已不是 V_m , 而要从中减去一个与气体分子自身体积有关的修正项 b , 即把 V_m 换成 $V_m - b$, 常数 b 与气体的种类有关。

经过两项修正, 真实气体可看作理想气体加以处理: 用 $V_m - b$ 代替理想气体状态方程中的 V_m , 以 $p + a/V_m^2$ 代替方程中的 p , 即得范德华方程式

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{或} \quad \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-21)$$

以上两式中 a 、 b 是与气体种类有关的物性常数, 通称范德华常数, 它们分别与气体分子间作用力和分子体积的大小有关, a 、 b 的单位分别是 $\text{Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$ 和 m^3/mol , 当然体积与压力单位改变时, 这些常数的单位也会改变。一些气体的范德华常数见书后附录。

在压力为几兆帕的范围内, 使用范德华方程式比理想气体状态方程可得到比较好的结果, 但压力更大时, 误差仍很大。当然除了范德华方程可以处理实际气体以外, 还有不少其他的方程, 比如维里方程等, 不过有一点是共同的, 就是都有各种参数, 参数越多, 精度越高, 而且每种方程只能在一定范围内较好地描述 p 、 V 、 T 的关系。

【例 1-12】 1mol 的 N_2 在 0°C 时体积为 $70.3 \times 10^{-6} \text{m}^3$, 分别用:

① 理想气体方程计算压力;

② 范德华方程式计算压力;

③ 已知实测值为 40.53MPa , 并分别计算两种方法的百分误差。

解 ① 按理想气体方程计算

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{8.314 \times 273.15}{70.3 \times 10^{-6}} = 32.3 \text{MPa}$$

$$\text{百分误差} = \frac{32.3 - 40.53}{40.53} \times 100\% = -20.3\%$$

② 按范德华方程式

查附录 $a = 0.141 \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$

$$b = 0.0391 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.314 \times 273.15}{70.3 \times 10^{-6} - 39.1 \times 10^{-6}} - \frac{0.141}{(70.3 \times 10^{-6})^2} = 44.3 \text{MPa}$$

$$\text{百分误差} = \frac{44.3 - 40.53}{40.53} \times 100\% = 9.3\%$$

第三节 气体的液化和液体的饱和蒸气压

实际气体, 除了 p - V - T 关系不符合理想气体状态方程外, 还能靠分子间引力的作用凝聚为液体, 这种过程称为液化或凝结, 生产上气体液化的途径有两条: 一条是降温, 另一条是加压。实践表明, 单凭降温可使气体液化, 但单凭加压不一定能使气体液化, 这说明气体的液化是有条件的。通过恒温条件下压缩过程中气体的压力与体积的变化关系可揭示出气体