

高等学校教材

物理化学

(上册)

郭子成 罗青枝 任聚杰 编著



化学工业出版社

高 等 学 校 教 材

物 理 化 学

(上册)

郭子成 罗青枝 任聚杰 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是根据国家教育部关于高等学校教学精品课课程建设工作精神和工科物理化学教学的基本要求而编写的一部面向 21 世纪课程教材。全书使用国内物理化学常用教材的基本框架,重点阐述了物理化学的基本概念和基本理论。对各章节的重点及难点内容,尽可能写得通俗易懂,但又不失严谨性。本着与时俱进的精神,书中也介绍了一些新的内容于相关的章节之中,希望能拓宽教材的深度和广度。各章内都有例题,章末有思考题和习题,以便于读者自学与练习,提高解题能力,巩固所学知识。

全书共分十一章,内容包括:气体的性质、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、统计热力学基础、界面现象、化学动力学、胶体化学。本书配有学习与解题指导书和电子教案。

本书根据不同章节的组合与取舍,可作为化学、化工、环境、生物、轻工、材料、纺织等专业不同(80~110)学时本科生的物理化学教材,也可供其他相关专业读者参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学.上册/郭子成,罗青枝,任聚杰编著.

北京:化学工业出版社,2013.1

高等学校教材

ISBN 978-7-122-16027-0

I. ①物… II. ①郭…②罗…③任… III. ①物理
化学-高等学校-教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 300578 号

责任编辑:徐雅妮

文字编辑:孙凤英

责任校对:宋 玮

装帧设计:关 飞

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 384 千字 2013 年 2 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:29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

物理化学是化学、化工、环境、生物、轻工、纺织、材料等各专业本科生的一门基础课，是知识面很广的一门课程。物理化学课在培养学生科学思维能力、研究方法和综合素质方面起着重要的作用。

根据河北省教育厅和河北科技大学开展精品课程建设的工作精神，按照国家教育部关于工科物理化学教学的基本要求，我们在使用和参考了国内外有代表性的物理化学教材和多年教学实践的基础上编写了此书，在教材的知识结构上维持了以往工科教材的典型结构，力求顺畅、自然，但在教学内容及理论与实际的结合方面试图写深、写透并有所创新。这具体表现在下述几个方面。

(1) 有非体积功存在时过程的方向与限度的判据问题。

(2) 热力学恒压系统与动力学恒容系统的关联问题。在热力学中涉及两种标准态时的平衡常数及热力学函数间的关系问题，在动力学中涉及两种单位时的速率系数及活化能间的关系问题。

(3) 理想系统和实际系统与平衡相关的一些问题。

本书内容包括绪论和气体的性质、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、统计热力学基础、界面现象、化学动力学、胶体化学共11章。每章配有习题，全书最后附有参考文献和附录，并将配套出版《物理化学学习与解题指导》。本书根据不同章节的组合与取舍，可适用于不同学时的不同专业。

本书是河北科技大学理学院化学系物理化学教研室全体老师共同努力的结果。本书绪论、第1、2、5、8、9章和附录由郭子成编写，第3、7、10章由任聚杰编写，第4、6、11章由罗青枝编写，全书由郭子成统稿。在编写过程中，我们得到了校、院、系各级领导的支持和鼓励，教研室的任杰、杨建一、李俊新、周广芬、刘艳春、崔敏、孙宝、李英品、张彦辉老师也对本书的编写提出了许多宝贵的意见，在这里向他们和所有对本书出版过程中给予各种帮助的人士表示衷心的感谢！

由于编者水平所限，书中难免有疏漏和不妥之处，恳请读者批评指正。

编 者

2012年6月于石家庄

目 录

绪论	1
0.1 物理化学课程的内容及作用	1
0.2 物理化学的研究方法	2
0.3 物理化学的学习方法	2
0.4 物理化学中物理量的表示和运算	3
第1章 气体的性质	6
1.1 理想气体状态方程	6
1.1.1 低压气体的经验定律	6
1.1.2 理想气体及其状态方程	6
1.2 理想气体混合物	8
1.2.1 理想气体混合物状态方程	8
1.2.2 道尔顿定律与分压力	8
1.2.3 阿马加 (Amagat) 定律	9
1.3 实际气体的行为及状态方程	10
1.3.1 实际气体的行为	10
1.3.2 范德华 (van der Waals) 方程	11
1.3.3 维里 (Virial) 型方程	14
1.4 实际气体的液化过程	14
1.4.1 液体的饱和蒸气压	14
1.4.2 临界状态与临界参数	15
1.4.3 实际气体的 p - V_m 图及气体的液化	16
1.4.4 范德华方程式的等温线	17
1.4.5 气体的范德华常数与临界参数的关系	17
1.4.6 对比状态和对比状态定律	17
1.5 压缩因子图——实际气体的有关计算	18
1.5.1 临界压缩因子	18
1.5.2 普遍化压缩因子图	18
1.5.3 压缩因子图的应用	19
本章要求	21
思考题	21
习题	21
第2章 热力学第一定律	24
2.1 热力学基本概念	24
2.2 热力学第一定律	27
2.2.1 热力学能	27
2.2.2 热和功	28
2.2.3 热力学第一定律	29
2.3 恒容热、恒压热和焓	31
2.3.1 恒容热	31
2.3.2 恒压热和焓	31
2.3.3 $Q_v = \Delta U$ 和 $Q_p = \Delta H$ 关系式的意义	32
2.4 热容与变温过程热的计算	32
2.4.1 热容	32
2.4.2 变温过程热的计算	34
2.5 热力学第一定律对理想气体的应用	36
2.5.1 理想气体的热力学能与焓	36
2.5.2 理想气体恒容、恒压过程	37
2.5.3 理想气体恒温过程	37
2.5.4 理想气体绝热过程 (可逆过程与不可逆过程)	40
2.6 节流膨胀与实际气体	43
2.6.1 节流过程	43
2.6.2 节流过程的热力学分析	44
2.6.3 转化曲线	44
2.6.4 μ_{J-T} 正负号的分析*	45
2.6.5 实际气体的 ΔU 和 ΔH^*	46
2.6.6 对焦耳实验的重新思考*	47
2.7 热力学第一定律对相变化的应用	47
2.7.1 相变	47
2.7.2 摩尔相变焓	48
2.7.3 摩尔相变焓随温度的变化	49
2.7.4 相变化过程的焓变、热力学能变、功和热	50
2.8 热力学第一定律对化学变化的应用	51
2.8.1 基本概念	52

2.8.2 标准摩尔反应焓的计算	55	2.9.1 溶解焓与稀释焓	61
2.8.3 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随 T 的变化——基希霍夫 公式	59	2.9.2 离子的标准摩尔生成焓	63
2.8.4 绝热反应最高温度的计算	60	本章要求	65
2.9 离子的标准摩尔生成焓*	61	思考题	65
		习题	67

第3章 热力学第二定律

3.1 热力学第二定律	72	尔反应熵	92
3.1.1 自发变化及其特征	72	3.5.1 热力学第三定律	92
3.1.2 热机及热机效率	73	3.5.2 规定熵	93
3.1.3 热力学第二定律	73	3.5.3 摩尔反应熵	94
3.2 卡诺循环	74	3.5.4 标准摩尔反应熵	94
3.2.1 卡诺循环	74	3.6 Helmholtz 函数和 Gibbs 函数	95
3.2.2 制冷机	76	3.6.1 亥姆霍兹 (Helmholtz) 函数	95
3.2.3 热泵	76	3.6.2 吉布斯 (Gibbs) 函数	96
3.2.4 卡诺定理	76	3.7 ΔA 和 ΔG 的计算	97
3.3 熵与热力学第二定律的熵表达	78	3.7.1 恒温物理变化的 ΔA 和 ΔG	97
3.3.1 熵	78	3.7.2 标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$...	99
3.3.2 熵的物理意义	79	3.8 组成不变的封闭系统的热力学关 系式	100
3.3.3 克劳修斯不等式——热力学第二 定律的数学表达式	80	3.8.1 热力学基本方程	100
3.3.4 熵增加原理与自发过程熵判据	81	3.8.2 对应系数关系和吉布斯-亥姆霍兹 方程	101
3.3.5 能发生过程熵判据*	82	3.8.3 麦克斯韦 (Maxwell) 关系、循环 公式及其应用	102
3.3.6 关于能发生过程*	83	本章要求	105
3.4 熵变的计算	84	思考题	106
3.4.1 系统熵变的计算	84	习题	107
3.4.2 环境熵变的计算	84		
3.4.3 不同过程系统熵变的计算	84		
3.5 热力学第三定律与化学反应的标准摩 尔反应熵	92		

第4章 多组分系统热力学

4.1 多组分系统分类及组成表示方法	111	4.4 化学势	119
4.1.1 多组分系统分类	111	4.4.1 化学势的定义	119
4.1.2 组成表示方法	111	4.4.2 多组分单相系统的热力学关 系式	119
4.2 拉乌尔定律与亨利定律	113	4.3.3 化学势的广义表示式	120
4.2.1 拉乌尔定律	113	4.4.4 多组分多相系统的热力学关 系式	121
4.2.2 亨利定律	114	4.4.5 适用于相变化和化学变化的 化学势判据	122
4.3 偏摩尔量	115	4.5 气体混合物中各组分的化学势	123
4.3.1 偏摩尔量的定义	116	4.5.1 纯理想气体的化学势	123
4.3.2 偏摩尔量的测定与计算	117	4.5.2 理想气体混合物中任一组分的化 学势	123
4.3.3 吉布斯-杜亥姆 (Gibbs-Duhem) 方程	118		
4.3.4 同一组分的各偏摩尔量间的 关系	118		

4.5.3 纯真实气体的化学势	123	4.8 稀溶液的依数性	134
4.5.4 真实气体混合物中任一组分的化学势	124	4.8.1 溶剂蒸气压下降	134
4.5.5 逸度与逸度因子	124	4.8.2 凝固点下降(析出固态纯溶剂)	135
4.6 理想液态混合物	127	4.8.3 沸点升高(溶质不挥发)	137
4.6.1 理想液态混合物的定义	127	4.8.4 渗透压	139
4.6.2 理想液态混合物中任一组分 B 的化学势	127	4.9 活度及活度因子	141
4.6.3 理想液态混合物的通性	128	4.9.1 真实液态混合物中活度及活度因子	141
4.7 理想稀溶液	130	4.9.2 真实溶液中活度及活度因子	142
4.7.1 理想稀溶液的定义	130	本章要求	144
4.7.2 溶剂的化学势	130	思考题	144
4.7.3 溶质的化学势	130	习题	145
4.7.4 分配定律	132		
第 5 章 化学平衡	149		
5.1 化学反应的方向与限度	149	影响	163
5.1.1 等温等压反应的势函数	149	5.5.1 压力对化学平衡的影响	163
5.1.2 反应的吉布斯函数 G 随反应进度 ξ 的变化、方向与限度	150	5.5.2 反应物质对化学平衡的影响*	163
5.2 理想气体化学反应的等温方程与标准平衡常数	151	5.5.3 惰性物质对化学平衡的影响	166
5.2.1 理想气体反应的等温方程	151	5.5.4 相关反应对化学平衡的影响	167
5.2.2 理想气体反应的标准平衡常数	151	5.6 同时反应的化学平衡*	168
5.2.3 化学反应与标准平衡常数间的关系	152	5.7 实际气体反应的化学平衡	169
5.2.4 有纯凝聚态物质参加的理想气体化学反应	153	5.8 液态混合物和溶液中的化学平衡	171
5.3 平衡常数的测定、计算和应用	154	5.8.1 液态混合物中的化学平衡	171
5.3.1 标准平衡常数的测定	154	5.8.2 液态溶液中的化学平衡	172
5.3.2 用热力学方法计算标准平衡常数	155	5.9 定温恒容反应时的化学平衡及不同标准态时各热力学函数间的关系*	173
5.3.3 平衡常数与平衡组成及平衡转化率间的相互计算	157	5.9.1 定温恒容反应时的化学平衡	174
5.4 温度对化学平衡的影响	159	5.9.2 定温定压反应时以 $c^\ominus$ 为标准态的热力学函数及两种标准态下各热力学函数间的关系	175
5.4.1 范特霍夫方程	159	5.9.3 定温恒容反应时以 $p^\ominus$ 为标准态的热力学函数及两种标准态下各热力学函数间的关系	177
5.4.2 标准平衡常数随温度变化的积分式	159	本章要求	178
5.4.3 估计反应的有利温度	162	思考题	178
5.5 压力和组成等因素对化学平衡的影响	163	习题	179
第 6 章 相平衡	184		
6.1 相律	184	6.1.2 相律的推导	187
6.1.1 相数、组分数与自由度	184	6.1.3 关于相律的几点说明	188

6.1.4 相律应用	188	相图	206
6.2 单组分系统相平衡	189	6.4.3 完全不互溶系统的气-液-液平 衡相图	207
6.2.1 单组分系统两相平衡——克拉佩 龙方程	189	6.4.4 二组分系统气-液平衡相图及气-液- 液平衡 p - x 和 T - x 相图汇总	208
6.2.2 克劳修斯-克拉佩龙 (Clausius- Clapeyron) 方程	191	6.5 二组分系统的液-固平衡相图	209
6.2.3 液体压力对其蒸气压的影响*	193	6.5.1 固态不互溶系统的液-固平衡 相图	210
6.2.4 单组分系统相图	194	6.5.2 液-固平衡相图的绘制方法	210
6.3 二组分液态完全互溶系统的气-液平衡 相图	196	6.5.3 生成化合物的固态不互溶系统液- 固平衡相图	213
6.3.1 理想液态混合物的压力-组成 (p - x) 图	196	6.5.4 固态完全互溶系统液-固平衡 相图	215
6.3.2 理想液态混合物的 T - x 图	197	6.5.5 固态部分互溶系统液-固平衡 相图	216
6.3.3 杠杆规则	198	6.6 三组分系统的液-液平衡相图*	217
6.3.4 真实液态混合物的 p - x 图与 T - x 图	200	6.6.1 三组分系统相图的坐标表示 方法	218
6.3.5 柯诺瓦洛夫 (Коновалов) 规则*	202	6.6.2 部分互溶的三组分系统的液-液平 衡相图	220
6.3.6 精馏*	203	本章要求	222
6.4 二组分液态部分互溶及完全不互溶系 统的气-液-液平衡相图	204	思考题	222
6.4.1 部分互溶系统的液-液平衡 相图	204	习题	224
6.4.2 部分互溶系统的气-液-液平衡			

附录 231

附录 1 国际单位制 (SI)	231	附录 5 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 (25°C , $p^{\ominus}=100$ kPa)	236
附录 2 基本常数	233	附录 6 某些物质的标准摩尔燃烧焓 (25°C)	239
附录 3 元素及其相对原子质量表 (2005)	233		
附录 4 某些气体的摩尔定压热容与温度的 关系	235		

绪 论

0.1 物理化学课程的内容及作用

化学是研究物质性质与变化的科学。自然界的所有物质都是由大量的分子与原子构成，在形形色色的化学变化中，本质上都是原子、分子或原子团之间的组合或分离。在这些微观粒子相互运动和相互作用发生化学变化的同时，必定伴随着热、电、光、磁等物理现象，引起温度、压力、体积等变化。而温度、压力、光照和电磁场等物理因素也有可能引发化学变化或影响化学变化的进行，所以化学和物理学之间是密不可分的。最早在 18 世纪中叶，俄国科学家罗蒙诺索夫就注意到物理学和化学之间的联系问题，并提出“物理化学”这个名称，到 1887 年德国的奥斯特瓦尔德在莱比锡大学首次开设物理化学讲座，并与荷兰的范特霍夫共同创办了《物理化学杂志》，以此为标志，物理化学逐渐成为一门独立学科。

物理化学就是从物质的物理现象和化学现象的联系出发来研究化学变化基本规律的科学。它研究的是化学变化的共性的理论问题，所以也叫理论化学，是化学学科的一个分支。

物理化学的内容非常丰富，其主要理论支柱是热力学、统计力学和量子力学。热力学适用于宏观系统，量子力学适用于微观系统，统计力学则为二者的桥梁。由于篇幅所限，本书主要学习和探讨下面两个方面的问题。

(1) 物质变化的方向和限度问题

物质变化的方向和限度问题也称为变化的可能性问题。变化的可能性是指在一定的条件下变化可能进行的方向以及变化可能达到的限度，变化过程中与外界有否能量交换？外界条件如温度、压力等对变化有什么影响？研究物质变化引起的能量转化及变化可能性问题属于化学热力学的研究内容。化学热力学的基本内容主要包括热力学第一定律和热力学第二定律，五个重要热力学函数及可以判断化学变化方向和限度的几个重要判据。

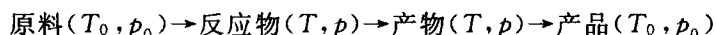
(2) 物质变化的速率和机理问题

经典热力学研究不涉及变化所需时间问题，若想知道变化所需的时间，就必须研究变化的速率。化学工作者关心的是化学反应的速率究竟是多少？从反应物变到生成物的机理如何？外界的温度、压力、浓度和催化剂等因素对反应速率有何影响？怎样才能抑制副反应，使反应按人们需要的方向进行？研究这一类问题属于化学动力学的范畴。本书在化学动力学中将介绍动力学的一些基本概念，各类反应的特点及温度、压力、浓度、催化剂和光照等因素对反应速率的影响等，本书还将简单介绍反应速率理论及某些反应的可能机理。

在学习了化学热力学和化学动力学基本原理的基础上，本书还介绍它们在多组分系统、化学平衡、相平衡、电化学、表面和胶体化学等方面的实际应用。

下面简单说明物理化学原理在一般工业过程中的作用。

一个化学工业过程可以表示为：



从原料到反应物，温度、压力或形态都可能有别，这一过程一般是物理过程，可称为预处理过程。此过程主要涉及能量交换问题，具体规律服从热力学第一、第二定律。

第二过程是化学过程，反应在什么 T ， p 下进行？能量如何变化，转化率或产率多高？这些由热力学中热化学与化学平衡规律决定；化学反应的快慢，是否需要催化剂，由化学动力学规律所决定。

第三过程主要是分离提纯的过程，气液组分涉及蒸馏、精馏和萃取等操作过程，液固组分涉及结晶、过滤和干燥等操作过程。这些操作都服从热力学中的相平衡规律。

在化学过程中，除了热反应外，还有电化学反应，服从物理化学中的电化学规律。一些特殊反应，如光化反应、催化反应，其规律都在动力学中介绍。在物理或化学变化中若产生表面效应，其相关的规律将在表面化学中介绍，而系统高度分散后的性质及相关规律，将在胶体化学中介绍。

基础理论还是高新技术的先导和源泉，尽管高新技术领域日新月异，但是它们的根却深植于那些并不深奥的基础理论和并不复杂的方法之中，也就是说很多高新技术追溯到基础层面，都离不开物理化学的基本原理，即物理化学作为化学中的基础理论对高新技术同样起到了巨大的推动作用。

0.2 物理化学的研究方法

物理化学是自然科学的一个组成部分，它的研究方法和一般的科学研究方法有着共同点，渗透着许多哲学方法论。物质永远可分、矛盾的对立统一、认识来源于实践又高于实践以及实践是检验真理的唯一标准等辩证唯物主义的观点和方法均被物理化学广泛采用。“实践—认识—再实践—再认识”是物理化学发展始终遵循的规律。人们通过实验或观察客观现象来获取有用的资料，并进行分析，总结出经验定律。再利用已有的知识，通过思考、归纳推理，提出假说或模型，以说明定律的本质。根据假说可以预测客观事物新的性质和规律，如果这些新的性质和规律能被多方面的实践所证实，则假说就能成为公认的理论。总之，自然科学中常用的一些科学方法如实验的方法、归纳和演绎的方法、模型化方法、理想化方法、假设的方法、数学的统计处理方法以及用于数据处理的直线化方法等在物理化学中依然通用。

物理化学研究除遵循一般的科学方法外，由于其自身固有的特殊性，又有其自身特殊的研究方法，如热力学方法（状态函数法是其典型方法）、量子力学方法和统计力学方法。热力学方法是宏观方法，量子力学方法是微观方法，统计力学方法则是从微观到宏观的方法。

0.3 物理化学的学习方法

无机、有机、分析化学中许多的化学理论都是物理化学原理在其中的应用，化工生产中的能量传递、质量传递等理论的基础也都是物理化学，因此物理化学是很重要的一门专业基础课。

物理化学是运用物理学原理、通过严谨的数学方法和现代测试手段来研究化学过程。物理化学课的主要特点是理论性强，概念抽象，数学推导多，公式多，限制条件多，与实际的联系灵活多变。因此同学们普遍感到物理化学难学。其实，只要找到正确的学习方法，学好

物理化学也是不难的。针对物理化学课的特点，提出几点学习方法供同学们参考。

(1) 准确理解基本概念

物理化学将涉及很多概念，这些概念都是十分严格的。只有准确理解其真实含义和数学表达式，了解它们的使用范围才能正确加以应用。

(2) 区别对待重要公式和一般公式，明确公式适用条件

物理化学的公式比较多，书中给出编号的就有几百个。学习时要区别哪些是重要公式（最基本的公式），哪些是一般公式。重要公式是需要记住的，对一般公式只需理解它的推导过程，了解公式的适用条件，不要求强记。

(3) 正确对待数学推导

物理化学相对于其他基础化学课来说，要较多地用到数学知识，应当始终明白，数学推导在这里仅仅是一种工具，不是目的。为了得到一个重要公式，一些数学上的演绎是必不可少的。但是，一定不要被推导过程所迷惑。重要的是搞清推导过程所引入的条件，因为这些条件往往就是最终所得公式的适用范围和应用条件，它比起推导过程本身重要得多。

(4) 认真进行习题演算

如果只阅读教科书而不做习题是学不好物理化学的。演算习题不仅可以帮助我们记住重要公式和熟悉其适用条件，锻炼运用公式的灵活性和技巧，更重要的是可加深对物理化学概念的理解。物理化学的某些概念是很抽象的，单靠文字定义很难理解它的含义。习题演算可以把抽象的概念具体化，而且同一概念可以在不同类型的习题中从多个角度去全面地加以理解。因此，必须重视习题演算这一培养独立思考能力的环节。

(5) 注意复习，温故知新

学习完一些章节后，应该及时总结复习，及时解决学习中出现的各种问题，培养好的学习习惯。

(6) 重视物理化学实验

物理化学是理论与实践并重的学科。实验课可进一步培养学生分析、解决实际问题的能力和独立工作的能力，进而加深对抽象理论的认识和理解。

(7) 领会物理化学解决实际问题的科学方法

例如从实际中抽象出理想气体、卡诺循环、朗缪尔单分子层吸附等理想模型的方法，就是一种常用的科学方法。这些理想模型巧妙地排除了错综复杂的次要矛盾的干扰，突出了事物的主要矛盾，揭示了事物的本质，因而是最简单、最有代表意义的科学模型。有了理想模型就可先集中全力研究理想模型的规律，然后再进一步找出理想与实际的偏差，针对此偏差做一适当的修正，使对事物的认识前进一步，实际问题就可以逐步解决。再如得到某研究的重要规律后，往往落实为某些重要公式，而公式中又往往出现一些重要参数。如何获得这些重要参数？最行之有效的是直线解析法。即将公式转换成直线方程，通过直线的斜率和截距就可以获得这些重要参数。

0.4 物理化学中物理量的表示和运算

物理化学中将涉及许多物理量，如压力、温度、体积、热力学能、焓和熵等。因此物理量的正确表示及运算就构成本课程的重要组成部分。

(1) 物理量的表示

物理量=数值×单位

若物理量用 A 表示，数值用 $\{A\}$ 表示，单位用 $[A]$ 表示，则物理量 A 可表为

$$A=\{A\}[A] \tag{0.1}$$

这里要注意把量的单位与量纲区分开。量的单位是人为选定用来确定量的大小的名称。而量纲则表示一个量是由哪些基本量导出的和如何导出的式子(这里没考虑数字因数)，它表示了量的属性。如压力的单位为 Pa(帕斯卡)，其量纲则为 $L^{-1}MT^{-2}$ ，其中 L 是长度， M 是质量， T 是时间，它们是构成压力的基本量。

量的数值在图表中的表示方法：目前，在科学技术文献的各类图表中，图坐标的标注或表头的标注都以纯数表示，即量除以它的单位：

$$\{A\}=A/[A] \tag{0.2}$$

例如，乙醇的蒸气压 p 与温度 T 的关系可用表 0.1 中的数据表示。

表 0.1 乙醇的蒸气压 p 与温度 T 的关系

T/K	$10^3 T^{-1}/K^{-1}$	p/kPa	$\ln(p/kPa)$
160	6.50	0.20	-1.61
200	5.00	12.5	2.53
240	4.17	68.6	4.23
280	3.57	335	5.81
300	3.33	623	6.44

当用作图法表示乙醇的蒸气压与温度的关系时，可用表 0.1 中第 2、4 列数据作图如图 0.1。

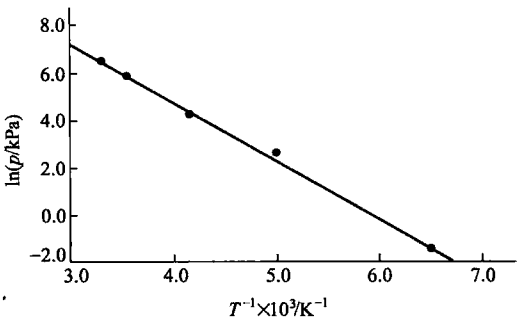


图 0.1 乙醇蒸气压与温度的关系

图中纵、横坐标轴的刻度应当是量的数值，其标注应当是用式(0.2)表示的式子。

(2) 对数中的物理量

对数计算应是纯数值计算，故对数中的物理量也应符合式(0.2)，即以 $\ln(A/[A])$ 表示。但有时也使用简化式 $\ln A$ 表示，这时应予以说明。

同样，指数式、三角函数式中的物理量也均以纯数值的形式表示。

(3) 量值计算

科学技术中的方程式可分为量方程式和数值方程式。一般给出的均是量方程式。在物理化学运算中也采用量方程式计算。

【例】 计算在 25℃、100kPa 下理想气体的摩尔体积 V_m 。

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15 + 25) \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} \\ &= 2.479 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24.79 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

对于复杂运算，为了简便起见，不列出每一个物理量的单位，而直接给出最后单位。如上式也可写为

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{RT}{p} = \left[\frac{8.314 \times (273.15 + 25)}{100 \times 10^3} \right] \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 2.479 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24.79 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

第1章 气体的性质

本章分两部分分别讨论了理想气体和实际气体的性质及有关它们 pVT 行为的计算方法。

1.1 理想气体状态方程

1.1.1 低压气体的经验定律

物质有三种主要的聚集状态：气体、液体和固体。气体和液体可以流动，统称为流体；液体和固体分子间的距离比气体小得多，因此它们的密度比气体大得多，所以把液体和固体统称为凝聚态。无论物质处于哪一种聚集状态，都有许多宏观性质，如温度 T 、压力 p 、体积 V 、质量 m 、密度 ρ 、热力学能等。在众多宏观性质中， T 、 p 、 V 三者是物理意义明确、又易于直接测量的基本性质。对于物质的量确定的纯物质，只要 T 、 p 、 V 中任意两个量确定后，第三个量即随之确定，此时就说物质处于一定的状态。处于一定状态的物质，各种宏观性质都有确定的数值和确定的函数关系。联系 T 、 p 、 V 之间关系的方程称为状态方程。状态方程的建立常成为研究物质其他性质的基础。在化学热力学的研究中一般从讨论气体的性质入手。

从 17 世纪中期开始，人们首先对低压下的气体做了大量的研究，发现了三个对各种低压气体均适用的经验定律。

波义尔定律 (R. Boyle, 1662 年)：

$$pV = \text{常数} \quad (T, n \text{ 一定}) \quad (1.1.1)$$

盖·吕萨克定律 (J. Gay-Lussac, 1808 年)：

$$V/T = \text{常数} \quad (n, p \text{ 一定}) \quad (1.1.2)$$

阿伏加德罗定律 (A. Avogadro, 1811 年)：

$$V/n = \text{常数} \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1.1.3)$$

1.1.2 理想气体及其状态方程

随着人们认识的逐步深化和实验技术的不断提高，进一步察觉到实际气体的行为与波义尔定律和盖·吕萨克定律有偏差。实验表明，各种气体的温度越低、压力越高，偏差越大；各种气体的温度越高、压力越低，上述两个经验定律给出的结果越准确。特别地，当气体的压力在趋于零的极限值时，各种气体尽管其化学成分不同，却都能严格服从这两个定律。这是因为当压力趋于零时，气体的体积将趋于无穷大，分子间的距离无限远，分子间的相互作用力可忽略不计，分子自身占有的体积相比整个气体的体积也可忽略不计，分子被同化了，不同气体的差别就消失了。这是一种理想状态，在此基础上人们提出了理想气体的概念。在任何温度和压力下均能严格服从波义尔定律和盖·吕萨克定律的气体称为理想气体。

(1) 理想气体的微观模型

理想气体是一种分子本身没有体积、分子间无相互作用力的气体。

理想气体是一个理想模型，在客观上是不存在的，它只是真实气体在 $p \rightarrow 0$ 时的极限情况。

建立理想气体模型的意义如下。

① 建立了一种简化的模型：理想气体不考虑气体分子的体积及相互作用力，使问题大大简化，为研究实际气体奠定了基础。

② 低压下的实际气体可近似按理想气体对待。

(2) 理想气体状态方程

将以上三个经验定律归纳整理，即得到理想气体状态方程：

$$pV = nRT \quad (1.1.4)$$

式中， p 的单位为 Pa， V 的单位为 m^3 ， T 的单位为 K， n 的单位为 mol； R 称为摩尔气体常数，单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。 $V/n = V_m$ ， V_m 称为气体的摩尔体积，理想气体状态方程亦可写为

$$pV_m = RT \quad (1.1.5)$$

摩尔气体常数 R 的精确数值可通过实际气体测定的 pV_m 值外推到 $p \rightarrow 0$ 获得。图 1.1.1 是实验测得的 Ne、 O_2 和 CO_2 在 273.15K 下的 pV_m - p 等温线。按波义尔定律，理想气体 pV_m 应不随 p 而变化，如图中虚线所示。而实际气体在不同的 p 下，却有着不同的 pV_m 值。但在 $p \rightarrow 0$ 时， pV_m 趋于一共同值： $2271.1 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

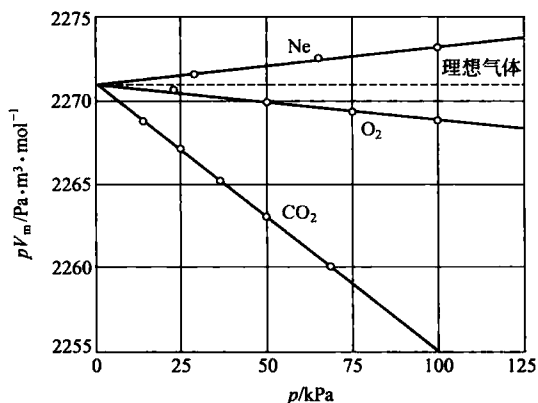


图 1.1.1 273.15K 下 Ne、 O_2 、 CO_2 的 pV_m - p 等温线

根据式(1.1.5) 求出 R 的值为

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} (pV_m)_T / T = 2271.1 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} / 273.15 \text{K} = 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由三个经验定律导出理想气体状态方程的过程如下。

设 $V = V(T, p, n)$ 则有

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p} dn$$

由盖·吕萨克定律

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{V}{T}$$

由波义尔定律

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} = -\frac{V}{p}$$

由阿伏加德罗定律

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p} = \frac{V}{n}$$

代入得

$$dV = \frac{V}{T}dT - \frac{V}{p}dp + \frac{V}{n}dn$$

整理得

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} + \frac{dn}{n}$$

或写成

$$d\ln(pV) = d\ln(nT)$$

积分

$$\ln(pV) = \ln(nT) + \ln C$$

C 是积分常数, 通常用 R 表示, 去掉对数得 $pV = nRT$

反过来, 将理想气体状态方程施加 T 、 n 一定的条件, 即得到波义尔定律。将符合波义尔定律的 p 、 V 关系描绘到 p - V 图上, 所得曲线称为理想气体等温线 (低压气体近似符合)。将理想气体状态方程施加 p 、 n 一定的条件, 即得到盖·吕萨克定律。

低压下, 实际气体的行为接近于理想气体, 因此可用理想气体状态方程并结合 $n = m/M$, $\rho = m/V$ 等式对低压气体进行近似计算。

【例 1.1.1】 用维克多·迈耶 (Victor Meyer) 法测定某有机化合物的相对分子质量。把 0.153g 的液体试样气化, 在水上收集由它的蒸气排出的空气, 测定其体积, 在大气压力为 99.725kPa、温度 293.15K 时是 35.1cm³。求这个化合物的相对分子质量。已知 293.15K 时水的蒸气压是 2.333kPa。

解: 气化的蒸气视作理想气体, 根据 $pV = \frac{m}{M}RT$, 求摩尔质量的近似值。因为在水上收集的空气是被水蒸气饱和的, 所以计算蒸气的压力时必须扣除水蒸气的分压。

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.153\text{g} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293.15\text{K}}{(99725 - 2333)\text{Pa} \times 35.1 \times 10^{-6}\text{m}^3} = 109\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故该化合物的相对分子质量是 109。

1.2 理想气体混合物

1.2.1 理想气体混合物状态方程

理想气体混合物是由两种或两种以上的理想气体构成的。在温度为 T 、体积为 V 、总压力为 p 时, 理想气体混合物总物质的量 $n_{\text{总}}$ 等于各组份物质的量之和, 即

$$n_{\text{总}} = n_A + n_B + \cdots = \sum_B n_B$$

理想气体混合物各物质的性质是相同的, 故理想气体混合物的状态方程为

$$pV = n_{\text{总}}RT = \left(\sum_B n_B\right)RT \quad (1.2.1)$$

总物质的量和总质量间的关系为

$$n_{\text{总}} = \frac{m}{M_{\text{mix}}} = \frac{m}{\sum_B M_B y_B} \quad (1.2.2)$$

1.2.2 道尔顿定律与分压力

(1) 道尔顿定律

混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下所产生压力的总和。

$$p = \frac{n_{\text{总}}RT}{V} = (n_A + n_B + \dots) \frac{RT}{V} = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \dots = \sum_B \frac{n_B RT}{V} = \sum_B p_B \quad (1.2.3)$$

式(1.2.3)适用于理想气体和低压气体。式中

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1.2.4)$$

称为道尔顿分压。

(2) 分压力

在总压为 p 的混合气体中,任一组分 B 的分压力 p_B 是它的摩尔分数 y_B 与混合气体总压力 p 的乘积。

$$p_B = y_B p \quad (1.2.5)$$

它既适用于理想气体也适用于非理想气体。

(3) 道尔顿分压与分压力的比较

① 对理想气体或低压气体

$$p_B = y_B p = \frac{n_B}{\sum_B n_B} \times \frac{\sum_B n_B RT}{V} = \frac{n_B RT}{V}$$

此时,分压力与道尔顿分压相同,均可适用。

② 对非理想气体

$$p_B = y_B p \neq \frac{n_B RT}{V}$$

所以对非理想气体道尔顿分压不再适用,而分压力可适用。此时分压力可通过实验测定或计算。

分压力计算举例:

某温度下	$\text{NO}_2 \longrightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_4$
初始	$p_0 \quad 0$
t 时刻	$p_{\text{NO}_2} \quad \frac{1}{2}(p_0 - p_{\text{NO}_2})$
因为	$p = p_{\text{NO}_2} + \frac{1}{2}(p_0 - p_{\text{NO}_2})$
所以	$p_{\text{NO}_2} = 2p - p_0$

1.2.3 阿马加 (Amagat) 定律

理想气体混合物的总体积 V 等于各组分分体积之和,即

$$V = \sum_B V_B^* \quad (1.2.6)$$

$$V_B^* = \frac{n_B RT}{p} \quad (1.2.7)$$

式(1.2.7)中 V_B^* 为理想气体混合物中任一组分 B 的分体积,即纯 B 单独存在于混合气体的温度、总压力条件下所占有的体积。

综合道尔顿定律和阿马加定律可得