



高职高专“十三五”规划教材

物理化学

WULI HUAXUE

胡彩玲 王伟 谭美蓉 主编
童孟良 主审



化学工业出版社



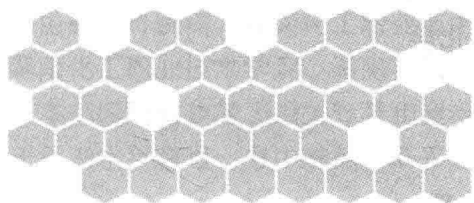
高职高专“十三五”规划教材

本书是“十三五”规划教材，旨在为高职高专院校物理化学课程提供教学参考。本书内容涵盖了物理化学的基本概念、原理和实验，力求做到概念清晰、重点突出、由浅入深、循序渐进。本书可作为高职高专院校物理化学课程的教学用书，也可供从事相关工作的工程技术人员参考。

物理化学

WULI HUAXUE

胡彩玲 王伟 谭美蓉 主编
童孟良 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

《物理化学》分理论和实训两大部分,理论部分共分8章,包括气体状态方程、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡限度计算、物质分离提纯基础、电化学基础、动力学基础、表面现象与胶体。该部分每章前设有学习指导,每节前设有学习导航,介绍基本概念,启迪学生思维。理论公式本着“必需、够用”为度,淡化理论推导,侧重公式条件的把握及应用。每章后附有阅读材料、主要公式小结及习题,拓展学生视野,习题中的拓展题理论密切联系实际,学以致用,便于知识的进一步巩固和提高。实训部分包括基本知识的准备、常用仪器操作技能训练、基础实训和设计性实训。为方便教学,本书配有电子课件。

本书可作为高职高专化工、制药及相关专业教学用书,也可供其他从事化学化工及其相关专业的人员作为参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/胡彩玲,王伟,谭美蓉主编. —北京:化学工业出版社,2017.7

高职高专“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-29679-5

I. ①物… II. ①胡… ②王… ③谭… III. ①物理化学-高等职业教育-教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 101052 号

责任编辑:旷英姿 林 媛

装帧设计:王晓宇

责任校对:边 涛

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 装:北京新华印刷有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张13¼ 字数318千字 2017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:33.00 元

版权所有 违者必究

前言 FOREWORD

随着高等职业技术教育改革不断深入,高职教育已从“规模扩张型”向“内涵提升型”转变。为适应高职教育人才培养目标要求,本书按照全国高职化工类教材基本要求,以加强基础与培养能力为主线,遵循循序渐进的认知规律,结合国内外新技术的发展,培养学生创新能力,为后续专业课程的学习奠定基础。

《物理化学》主要包含物理化学理论知识和实训两大部分。理论部分每章都设有学习指导,每节由学习导航开启,带着学生有目的地学习。章末设有阅读材料、主要公式小结和习题,帮助学生理清思路,掌握重要公式的应用。阅读材料与新技术、化工生产、科学家等密切联系,拓展学生视野,增强学习趣味性。习题类型多样,注重与生活、生产的联系,特增加拓展题,提高学生自主学习、分析问题、解决问题、理论联系实际的能力。理论教学内容重概念、重结论、重应用,淡化公式推导,避免学习的枯燥乏味。实训部分由基本知识、常用仪器基本操作训练、基础实训和设计性实训组成,由简到难,逐步提升学习技能。本书中标有“*”的为选学内容。

本书由湖南化工职业技术学院胡彩玲、谭美蓉和湖南石油化工职业技术学院王伟担任主编。绪论由湖南化工职业技术学院周芝兰编写;第一章、第二章由胡彩玲编写;第三章由湖南化工职业技术学院余媛媛编写;第四章、第五章由湖南化工职业技术学院阳铁建编写;第六章由王伟编写;第七章由谭美蓉编写;第八章由湖南石油化工职业技术学院陈卓编写;物理化学实训部分由湖南化工职业技术学院侯德顺编写;谭美蓉参与了书中部分文字校对工作。全书由胡彩玲统稿,湖南化工职业技术学院童孟良教授担任主审。本书在编写过程中还得到了湖南化工职业技术学院、湖南石油化工职业技术学院其他老师的帮助和支持,在此一并致谢!本书编写时参考了相关专著和资料,在此向其作者也表示深深的谢意。

由于编者水平有限,书中难免有不妥之处,在使用过程中恳请广大师生予以批评指正。

编者

2016年12月

目录 CONTENTS

绪论 / 001

- 一、物理化学课程性质和地位 / 001
- 二、物理化学的研究内容 / 001
- 三、物理化学的研究方法 / 002
- 四、物理化学的建立与发展 / 002
- 五、物理化学的学习要求 / 002

第一章 气体状态方程 / 003

第一节 理想气体 / 003

- 一、理想气体微观模型 / 003
- 二、低压气体实验定律 / 004
- 三、理想气体状态方程 / 004
- 四、理想气体混合物的平均摩尔质量 / 005

第二节 混合气体分压定律 / 006

- 一、分压力 / 006
- 二、道尔顿分压定律 / 006

第三节 混合气体分体积定律 / 007

- 一、分体积及阿玛格分体积定律 / 007
- 二、阿玛格分体积定律的数学表达式 / 007
- 三、气体物质的量分数与分体积的关系 / 008

第四节 范德华方程与压缩因子 / 008

- 一、真实气体的范德华方程 / 009
- 二、压缩因子和普遍化压缩因子图 / 009

习题 / 013

第二章 热力学第一定律 / 016

第一节 热力学基本概念 / 016

- 一、体系与环境 / 016
- 二、状态与状态函数 / 017
- 三、热力学平衡态 / 017
- 四、过程与途径 / 018
- 五、热和功 / 019
- 六、热力学能 / 020

第二节 热力学第一定律概述 / 021

- 一、热力学第一定律的文字表述 / 021
- 二、热力学第一定律的数学表达式 / 021

三、恒容热、恒压热及焓 / 022

第三节 热力学第一定律的应用 / 023

一、 p 、 V 、 T 变化过程 / 023

二、相变过程 / 026

三、化学变化过程 / 027

习题 / 036

第三章 热力学第二定律 / 040

第一节 自发过程及热力学第二定律 / 040

一、自发过程 / 040

二、热力学第二定律 / 041

第二节 克劳修斯不等式及熵增加原理 / 042

一、卡诺定理 / 042

二、熵函数及克劳修斯不等式 / 043

三、熵判据——熵增加原理 / 045

第三节 熵变的计算 / 046

一、简单 pVT 变化过程 / 046

二、相变过程 / 048

三、化学变化过程 / 049

第四节 吉布斯函数与亥姆霍兹函数 / 050

一、吉布斯函数 / 051

二、亥姆霍兹函数 / 054

习题 / 056

第四章 化学平衡限度计算 / 060

第一节 化学反应方向和限度 / 060

一、理想气体反应等温方程式 / 060

二、理想气体反应的标准平衡常数 / 061

三、平衡常数的各种表示方法 / 063

四、化学平衡常数的计算 / 064

第二节 温度对化学平衡的影响 / 065

一、等压方程式 / 066

二、标准摩尔反应焓为常数时标准平衡常数与温度的关系 / 066

第三节 其他因素对理想气体反应平衡的影响 / 066

一、压力对理想气体反应平衡的影响 / 067

二、惰性介质对化学平衡的影响 / 067

三、反应物的原料比对平衡组成的影响 / 068

习题 / 069

第五章 物质分离提纯基础 / 72

第一节 相律 / 072

一、相 / 072

二、独立组分 / 073

三、自由度 / 074

四、相律 / 074

第二节 单组分体系的相图 / 075

一、单组分体系的特点 / 075

二、单组分体系的相图——水的相图的绘制 / 076

三、单组分体系的相图——水的相图的分析 / 076

四、单组分体系两相平衡时温度和压力的关系 / 077

第三节 双组分体系气-液平衡相图 / 079

一、双组分完全互溶体系 / 079

二、二组分完全不互溶体系 / 081

第四节 双组分凝聚体系相图 / 083

一、热分析法 / 083

二、溶解度法 / 084

三、杠杆规则 / 085

四、相图应用举例 / 086

五、形成稳定化合物的双组分体系 / 087

习题 / 089

第六章 电化学基础 / 091

第一节 电解质溶液 / 092

一、电解质溶液的导电及法拉第定律 / 092

二、离子迁移数 / 093

三、电导、电导率和摩尔电导率 / 094

第二节 原电池 / 099

一、原电池的表示方法 / 099

二、可逆电池 / 100

三、电化学热力学 / 101

四、电极电势 / 103

五、电极的种类 / 105

六、电动势的计算 / 107

第三节 电解与极化 / 110

一、分解电压 / 111

二、极化作用 / 111

三、电解时电极上的反应 / 112

习题 / 115

第七章 动力学基础 / 119

第一节 化学反应速率 / 119

- 一、反应速率的表示 / 120
- 二、化学反应速率的测定 / 121
- 第二节 化学反应速率方程 / 121
 - 一、基元反应和非基元反应 / 122
 - 二、质量作用定律 / 122
 - 三、速率方程的一般形式 / 123
- 第三节 简单级数化学反应的动力学特征 / 123
 - 一、零级反应 / 124
 - 二、一级反应 / 124
 - 三、二级反应 / 126
- 第四节 温度对反应速率的影响 / 128
 - 一、范特霍夫 (Van't Hoff) 规则 / 129
 - 二、阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 方程 / 129
 - 三、活化能 / 130
- * 第五节 典型复合反应的动力学特征 / 131
 - 一、对行反应 / 131
 - 二、平行反应 / 132
 - 三、连串反应 / 133
- 第六节 催化反应 / 133
 - 一、催化剂的基本特征 / 134
 - 二、单相催化反应 / 135
 - 三、多相催化反应 / 136
- 习题 / 138

第八章 表面现象与胶体 / 141

- 第一节 表面张力及表面吉布斯函数 / 142
 - 一、液体的表面张力 / 142
 - 二、表面吉布斯函数 / 143
- 第二节 吸附现象 / 144
 - 一、吸附现象 / 144
 - 二、溶液的表面吸附 / 145
 - 三、固体表面吸附 / 147
- 第三节 表面活性剂 / 149
 - 一、表面活性剂 / 149
 - 二、表面活性剂在溶液中的性质 / 152
 - 三、表面活性剂的作用 / 155
- 第四节 乳状液 / 156
 - 一、乳化作用 / 156
 - 二、乳状液的性质 / 158

习题 / 160

物理化学实训 / 163

实训一 基本知识的准备 / 163

实训二 常用仪器操作技能训练 / 166

任务一 阿贝折光仪使用方法 / 166

任务二 旋光仪的使用方法 / 169

实训三 基础实训 / 172

任务一 超级恒温水浴与其性能测定 / 172

任务二 燃烧焓的测定 / 175

任务三 双液系气液相图的绘制 / 179

任务四 电导测定及其应用 / 181

任务五 原电池电动势和电极电势的测定 / 184

任务六 蔗糖水解反应速率系数的测定 / 189

实训四 设计性实训 / 192

任务一 求蔗糖的标准摩尔燃烧焓，并测定 10% 蔗糖水溶液室温下的比旋光度 / 193

任务二 设计“快速检测乙醇和水的混合液在精馏塔顶产品浓度”实训方案 / 193

附录 / 194

附录一 某些气体范德华常数 / 194

附录二 某些物质的临界参数 / 194

附录三 25.0℃ 时物质的标准热力学数据 / 195

附录四 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 / 200

附录五 25℃ 时在水溶液中某些电极的标准电极电势 / 201

参考文献 / 203

绪 论

一、物理化学课程性质和地位

物理化学课程是化工技术类专业一门重要的专业基础课。本课程从研究物理现象与化学变化之间的相互联系入手,探索化学变化基本规律的一门学科,在实验方法上主要是采用物理学中的方法。它主要是从理论上探讨化学变化的方向和限度问题,化学反应的速率和机理问题,以及物质结构与其性能间的关系问题等,其原理、研究方法及结论普遍适用于化工相关的各个专业。其培养目标是通过本课程的学习能解决生产实践和科学实验向化学提出的理论问题,从而使化学能更好地为生产实际服务。通过本课程的学习,使学生掌握物理化学基本知识 with 基本技能,为后续专业课程学习打下理论与实践的基础,并且具备一定的分析问题、解决问题的能力。

二、物理化学的研究内容

任何化学变化的发生总是伴随着物理变化。例如,发生化学反应时通常有热量的吸收或放出;蓄电池中电极和溶液之间进行的化学反应导致电流的产生。反之,发物理变化也可能导致化学变化的发生,影响化学变化的进行。例如,光照射照相底片引起的化学反应可使图像显示出来;水在常温下通电可以电解生成氢气和氧气。可见,化学变化与物理变化之间有着紧密联系,人们在长期的实践过程中考察、研究这种联系,逐渐形成了物理化学这门学科。

物理化学是从研究化学变化和物理变化之间的联系入手,运用物理学的理论和方法,研究化学变化基本规律的一门学科。

物理化学研究的内容有以下三个方面。

(1) 化学热力学——化学变化的方向和限度问题 研究化学反应以及与之密切相关的相变化、表面现象和电化学等的方向、限度及其所伴随的能量得失等,即化学热力学。对学习化工工艺、石油炼制等工艺类的学生而言,它是理解热量衡算、化学反应、物质分离等操作条件的基础。对学习工业分析与检验等分析类专业的学生而言,是学习电化学分析、热值分析、色谱分析的基础。

(2) 化学动力学——化学反应的速率和机理问题 研究各种因素(温度、压力、催化剂、浓度等)对化学反应速率影响的规律,探索反应进行的原理,即化学动力学。对工艺类专业的学生而言,它是理解反应操作条件、优化操作的基础;对分析类专业的学生而言,它是了解近代催化分析等技术的基础。

(3) 物质结构——物质的性质与其结构之间的关系问题 研究物质的微观结构与宏观性质(如耐高温、耐低温、耐高压、耐腐蚀等)的联系,即物质结构。它是近代物理化学的重要组成部分,是了解化学热力学和化学动力学本质问题的基础。本书对这部分内容不作介绍。

三、物理化学的研究方法

物理化学采用物理学方法，主要包括热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。

1. 热力学方法

以众多质点组成的宏观体系作为研究对象，以两个经典热力学定律为基础，用一系列热力学函数及其变量，描述体系从始态到终态的宏观变化，而不涉及变化的细节。热力学方法的局限性是不知道反应的机理、速率和微观性质，只讲可能性，不讲现实性。

2. 统计力学方法

用概率规律计算出体系内部大量质点微观运动的平均结果，从而解释宏观现象并能计算一些热力学的宏观性质。

3. 量子力学方法

用量子力学的基本方程（E. Schrodinger 方程）求解组成体系的微观粒子之间的相互作用及其规律，从而指示物性与结构之间的关系。

本书主要采用热力学的方法，以热力学第一定律和热力学第二定律为基础，导出化学平衡、相平衡、电化学、表面现象等一系列理论。着重介绍热力学状态函数的应用，统计力学和量子力学的方法限于教学要求不作介绍。

四、物理化学的建立与发展

（1）十八世纪开始萌芽 从燃素说到能量守恒与转化定律。俄国科学家罗蒙诺索夫最早使用“物理化学”这一术语。

（2）十九世纪中叶形成 1887 年德国科学家 W. Ostwald (1853—1932) 和荷兰科学家 J. H. van't Hoff (1852—1911) 合办了第一本《物理化学杂志》(德文)。

（3）二十世纪迅速发展 新测试手段和新的数据处理方法不断涌现，形成了许多新的分支学科。例如，热化学、化学热力学、电化学、溶液化学、胶体化学、表面化学、化学动力学、催化作用、量子化学和结构化学等。

五、物理化学的学习要求

物理化学是化工、轻工、冶金、医药等专业的重要基础课之一，学习本课程应达到以下基本要求：

① 掌握热力学基本概念，理解运用热力学的基本原理，分析生产过程和生活实践能量转化和平衡问题。

② 了解化学反应速率的概念以及各种因素对反应速率的影响。

③ 初步掌握物理化学的计算方法，图像绘制方法，能够对数据和图像做出分析和判断。

④ 掌握物理化学实验的基本原理和操作技能，能够正确使用仪器和设备。

物理化学是一门系统性和理论性较强的课程，它涉及数学、物理和化学的基础知识。课程本身概念和公式较多，且各部分内容关系比较密切。读者在学习时应注意复习，注意联想，注意各结论的应用条件，注意解题的举一反三，这样学习将事半功倍。

第一章

气体状态方程

学习指导



1. 理解理想气体的概念及特点，掌握理想气体状态方程及有关计算。
2. 掌握分压定律及其应用。
3. 掌握阿玛格定律及其应用。
4. 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。
5. 掌握范德华方程及其应用，理解压缩因子图及其应用。

物质主要有三种聚集状态：固态、液态和气态。气体和液体由于具有良好的流动性，统称为流体，而液体和固体常称为凝聚态。物质以何种方式凝聚微观上取决于微粒间的作用力和距离，宏观上，取决于物质所处的温度、压力和体积。其中，气体是化工生产中最常见的聚集状态。本章主要介绍气体的性质。

第一节 理想气体

学习导航

气柜储存有 121.6kPa、27℃ 的氯乙烯气体 300m³，若以 90kg · h⁻¹ 的流量输往使用车间，试问储存的气体能用多久？

一、理想气体微观模型

实际气体分子之间都存在相互作用力，且分子本身占有体积。但随着分子之间距离的增大，分子之间的作用力将会减小，当分子之间的距离非常大时（宏观上表现为气体体积非常大，气体产生的压力非常小），分子之间的作用力非常小，分子本身所占有的体积与此时气体所具有的体积相比可忽略不计。因而我们得到理想气体的微观模型。

理想气体微观模型：①气体分子本身不占有体积；②分子之间没有相互作用力。

理想气体微观模型是一个科学的抽象概念，但对研究非常重要且有意义。

二、低压气体实验定律

1. 波义耳定律

在一定温度下，一定量的气体的体积与压力成反比，即

$$pV = k_1 \text{ 或 } p_1V_1 = p_2V_2 \quad (1-1)$$

式中， k_1 为常数； 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

在一定压力下，一定量的气体的体积与热力学温度（又称绝对温度）成正比，即

$$V/T = k_2 \text{ 或 } V_1/T_1 = V_2/T_2 \quad (1-2)$$

式中， k_2 为常数； V_1 、 T_1 是状态 1 时的体积和热力学温度； V_2 、 T_2 是状态 2 时的体积和热力学温度。

3. 阿伏伽德罗定律

在一定的温度和压力下，气体的体积与物质的量成正比：

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

式中， k_3 为常数； V_m 为气体的摩尔体积，其值与气体的温度和压力有关。

V_m 与 $22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的关系： $22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是标准状况（273.15K，101.325kPa）下气体的摩尔体积，亦即 $22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是特指，在其他温度压力下，气体的摩尔体积不一定是 $22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

三、理想气体状态方程

将上述三个定律相结合，整理，可得理想气体状态方程：

$$pV = nRT \quad (1-4)$$

式中 p ——气体的压力，Pa；

V ——气体的体积， m^3 ；

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

n ——物质的量，mol；

R ——摩尔气体常数， $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

在任何温度压力下都严格遵守 $pV = nRT$ 的气体称为理想气体。

理想气体的其他形式：

$$pV_m = RT \quad (V_m = V/n)$$

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (n = \frac{m}{M}, m \text{ 为质量, kg; } M \text{ 为摩尔质量, kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$p = \frac{\rho RT}{M} \quad (\rho = \frac{m}{V}, \text{ 密度, kg} \cdot \text{m}^{-3}, \text{ 本式也可写作 } \rho = \frac{pM}{RT})$$

理想气体状态方程表达了 p 、 V 、 T 、 n 四个量之间的关系，只要知道其中三个量，第四个量即可求。理想气体状态方程适用于理想气体，因高温、低压下的真实气体可看作理想气体，故也适用。

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

$$\text{解 } m = nM = \frac{MpV}{RT} = \frac{0.002 \times 5.00 \times 2.00 \times 10^3}{8.314 \times 300} = 8.02 \times 10^{-3} (\text{kg})$$

【例 1-2】用管道输送天然气（天然气可看作是纯的甲烷气体），当输送压力为 200 kPa 时，温度为 25°C ，管道内天然气的密度为多少？

$$\text{解 } \rho = \frac{pM}{RT} = \frac{200 \times 10^3 \times 16 \times 10^{-3}}{8.314 \times (25 + 273.15)} = 1.291 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

四、理想气体混合物的平均摩尔质量

理想气体混合物是由纯的理想气体混合而成的，所以理想气体状态方程不仅适用于纯的理想气体，而且也适用于理想气体混合物，压力为理想气体混合物产生的总压力。当理想气体状态方程用于理想气体混合物时，常需计算混合物的平均摩尔质量 $\bar{M}$ 。

设有 A、B 二组分组成的混合气体，质量分别为 m_A 、 m_B ，物质的量分别为 n_A 、 n_B ，其摩尔质量分别为 M_A 、 M_B ，则二者组成的混合物的平均摩尔质量 $\bar{M}$ 可用混合物的总质量 m 除以混合物的总物质的量 n 表示，即

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \frac{m}{n} = \frac{m_A + m_B}{n} = \frac{n_A M_A + n_B M_B}{n} \\ &= \frac{n_A}{n} M_A + \frac{n_B}{n} M_B = y_A M_A + y_B M_B \end{aligned}$$

式中 y_A 、 y_B —— $y_A = \frac{n_A}{n}$ ， $y_B = \frac{n_B}{n}$ 分别代表 A、B 组分的摩尔分数。

$$\text{推论} \quad \bar{M} = \sum_B y_B M_B \quad (1-5)$$

即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 与其摩尔质量 M_B 的乘积之和。

对理想气体混合物运用理想气体状态方程时，只需用 $\bar{M}$ 代替 M 。

【例 1-3】 $3.897 \times 10^{-4} \text{ kg}$ C_2H_6 及 C_4H_{10} 的混合气体，在 20°C 、 101.3 kPa 下体积为 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ，求两气体的摩尔分数。

解 用 A、B 分别代表 C_2H_6 和 C_4H_{10} ，由 $pV = \frac{m}{M}RT$ ，得

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \frac{mRT}{pV} = \frac{3.897 \times 10^{-4} \times 8.314 \times (20 + 273.15)}{101.3 \times 10^3 \times 2 \times 10^{-4}} \\ &= 4.688 \times 10^{-2} (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

又由 $\bar{M} = y_A M_A + y_B M_B$ ，得

$$\begin{aligned} \bar{M} &= (1 - y_B) M_A + y_B M_B \\ y_B &= \frac{\bar{M} - M_A}{M_B - M_A} = \frac{(4.688 - 3) \times 10^{-2}}{(5.8 - 3) \times 10^{-2}} = 0.603 \end{aligned}$$

故

$$y_A = 1 - y_B = 1 - 0.603 = 0.397$$

第二节 混合气体分压定律



学习导航

氯乙烯、氯化氢及乙烯构成的混合气体中，各组分的摩尔分数分别为 0.89、0.09 及 0.02。于恒定压力 101.325kPa 下，用水吸收其中的氯化氢，所得混合气体中增加了分压力为 2.670kPa 的水蒸气。试求洗涤后的混合气体中氯乙烯及乙烯的分压力。

对于混合气体，无论是理想的，还是非理想的，都可以用分压力的概念来描述其中某一种气体所产生的压力。

一、分压力

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，其数学表达式为

$$p_B = y_B p \quad (1-6)$$

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。

$$p = \sum_B p_B \quad (1-7)$$

式 (1-6)、式 (1-7) 对所有混合气体都适用。

二、道尔顿分压定律

对于理想气体混合物，因为 $p = \frac{\sum_B n_B RT}{V}$ ， $y_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$ ，结合式 (1-6)，得

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1-8)$$

也就是说，理想混合气体中某一组分 B 的分压等于该组分 B 单独存在且与混合气体具有相同的温度和体积时所具有的压力，而混合气体的总压等于各组分气体的分压之和，称为道尔顿分压定律，简称分压定律。道尔顿分压定律适用于理想气体混合物，对低压下的真实气体近似适用。

【例 1-4】 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，混合后温度为 300K，总体积为 $4.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，求总压力是多少？

解法一 因混合前后温度不变，故根据 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ 分别解出混合后氧气和氮气的分压力。

$$p_2 = p_1 V_1 / V_2$$

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

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

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

解法二 首先对两种气体分别使用理想气体状态方程, 解出氧气和氮气的物质的量, 再对二者混合后, 组成的理想气体混合物, 应用理想气体状态方程, 解出总压力。

小结关于 y_B 关系式:

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

第三节 混合气体分体积定律

学习导航

设有一混合气体, 压力为 101.325 kPa, 取样气体体积为 0.100 dm³, 用气体分析仪进行分析。首先用氢氧化钠溶液吸收 CO₂, 吸收后剩余气体体积为 0.097 dm³; 接着用焦性没食子酸溶液吸收 O₂, 吸收后余下气体体积为 0.096 dm³; 再用浓硫酸吸收乙烯, 最后剩余气体的体积为 0.063 dm³, 已知混合气体有 CO₂、O₂、C₂H₄、H₂ 四个组分, 试求 (1) 各组分的物质的量分数; (2) 各组分的分压。

一、分体积及阿玛格分体积定律

1. 分体积

分体积就是指气体混合物中的任一组分 B 单独存在于气体混合物所处的温度、压力条件下所占有的体积 V_B 。

2. 阿玛格分体积定律

低压气体混合物的总体积等于组成该气体混合物的各组分的分体积之和。

二、阿玛格分体积定律的数学表达式

$$V(p, T) = V_A(p, T) + V_B(p, T) + \cdots$$

或

$$V = \sum_B V_B \quad (1-9)$$

对于理想气体混合物, 在 p 、 T 一定条件下, 气体体积只与气体物质的量有关, 根据理想气体状态方程, 有

$$n = \frac{pV}{RT} = n_A + n_B + n_C + \cdots$$

$$= \frac{pV_A}{RT} + \frac{pV_B}{RT} + \frac{pV_C}{RT} + \dots$$

$$= (V_A + V_B + V_C + \dots)p/RT$$

故有 $V = V_A + V_B + V_C + \dots$ 或 $V = \sum_B V_B$

适用范围：理想气体混合物或接近于理想气体性质的气体混合物。

三、气体物质的量分数与分体积的关系

气体混合物中组分 B 的分体积与总体积之比可用理想气体状态方程得出：

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

即

$$V_B = y_B V \quad (1-10)$$

式中 y_B ——组分 B 的物质的量分数。

式 (1-10) 表明，混合气体中任一组分的分体积等于该组分的物质的量分数与总体积的乘积。

【例 1-5】 有 2dm^3 湿空气，压力为 101.325kPa ，其中水蒸气的分压力为 12.33kPa 。设空气中 O_2 与 N_2 的体积分数分别为 0.21 与 0.79 ，求水蒸气、 N_2 及 O_2 的分体积以及 O_2 、 N_2 在湿空气中的分压力。

解 $V_{\text{总}} = 2\text{dm}^3$ ，湿空气中 $p(\text{H}_2\text{O}) = 12.33\text{kPa}$ ， $p_{\text{总}} = 101.325\text{kPa}$

$$y(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{H}_2\text{O})/p_{\text{总}} = 12.33/101.325 = 0.1217$$

$$y(\text{N}_2) = [1 - y(\text{H}_2\text{O})] \times 0.79 = 0.6939$$

$$y(\text{O}_2) = [1 - y(\text{H}_2\text{O})] \times 0.21 = 0.1844$$

在一定 T 、 p 下，任一组分 B 的分体积 $V_B = V_{\text{总}} y_B$ ，

$$\text{所以，} V(\text{H}_2\text{O}) = 0.1217 \times 2 = 0.2434(\text{dm}^3)$$

$$V(\text{N}_2) = 0.6939 \times 2 = 1.3878(\text{dm}^3)$$

$$V(\text{O}_2) = 0.1844 \times 2 = 0.3688(\text{dm}^3)$$

在一定 V 、 T 下，任一组分 B 的分压力 $p_B = p_{\text{总}} y_B$ ，

$$\text{所以，} p(\text{O}_2) = 0.1844 \times 101.325 = 18.684(\text{kPa})$$

$$p(\text{N}_2) = 0.6939 \times 101.325 = 70.309(\text{kPa})$$

也可用下列方法计算 O_2 及 N_2 的分压，即

$$p(\text{O}_2) = [p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O})] \times 0.21 = (101.325 - 12.33) \times 0.21 = 18.689(\text{kPa})$$

$$p(\text{N}_2) = [p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O})] \times 0.79 = (101.325 - 12.33) \times 0.79 = 70.306(\text{kPa})$$

第四节 范德华方程与压缩因子



学习导航

1mol N_2 在 0°C 时体积为 $70.3 \times 10^{-6}\text{m}^3$ ，试计算其压力，已知实验值为 40.53MPa ，并计算百分误差。