

# 上册目录

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| 绪论 .....                               | 1  |
| 第一章 物质的 $p$ - $V$ - $T$ 关系与相变现象 .....  | 3  |
| § 1-1 引言 .....                         | 3  |
| § 1-2 压力、体积、温度与物质的量 .....              | 4  |
| § 1-3 理想气体状态方程 .....                   | 6  |
| § 1-4 分压定律与分容定律 .....                  | 10 |
| § 1-5 实际气体 .....                       | 12 |
| § 1-6 范德华方程 .....                      | 15 |
| § 1-7 气液相变化 .....                      | 20 |
| § 1-8 范德华方程对气液相变的应用 .....              | 26 |
| △§ 1-9 普遍化范德华方程 .....                  | 28 |
| △§ 1-10 $p$ - $V$ - $T$ 关系的普遍化计算 ..... | 30 |
| △§ 1-11 对应状态原理 .....                   | 34 |
| § 1-12 纯物质的相图 .....                    | 35 |
| △§ 1-13 膨胀系数和压缩系数 .....                | 41 |
| *§ 1-1 分子间力与位能函数 .....                 | 43 |
| *§ 1-2 维里方程 .....                      | 47 |
| 习题 .....                               | 49 |
| 第二章 热力学第一定律与热化学 .....                  | 52 |
| § 2-1 引言 .....                         | 52 |
| § 2-2 热力学的一些基本概念 .....                 | 53 |
| § 2-3 热力学第一定律 .....                    | 59 |
| § 2-4 焓 .....                          | 65 |
| § 2-5 热容 .....                         | 67 |
| § 2-6 理想气体的内能和焓 .....                  | 72 |

|            |                          |            |
|------------|--------------------------|------------|
| § 2-7      | 焦耳-汤姆逊效应和实际气体的焓 .....    | 80         |
| § 2-8      | 相变热 .....                | 83         |
| § 2-9      | 化学反应热效应 .....            | 86         |
| § 2-10     | 标准摩尔燃烧焓与标准摩尔生成焓 .....    | 90         |
| § 2-11     | 标准摩尔反应焓与温度的关系 .....      | 95         |
| △§ 2-12    | 热力学第一定律对敞开系统的应用 .....    | 98         |
| △§ 2-13    | 应用举例 .....               | 102        |
| *§ 2-1     | 实际气体焓随压力的变化 .....        | 111        |
| *§ 2-2     | 离子生成热 .....              | 112        |
| *§ 2-3     | 溶解热与混合热 .....            | 114        |
| 习题         | .....                    | 117        |
| <b>第三章</b> | <b>热力学第二定律</b> .....     | <b>124</b> |
| § 3-1      | 引言 .....                 | 124        |
| § 3-2      | 热力学第二定律 .....            | 126        |
| § 3-3      | 可逆过程 .....               | 129        |
| § 3-4      | 卡诺循环与卡诺定理 .....          | 131        |
| § 3-5      | 克劳修斯不等式 .....            | 135        |
| § 3-6      | 熵与熵增原理 .....             | 138        |
| § 3-7      | 熵变的计算与熵的本质 .....         | 141        |
| § 3-8      | 亥氏函数与吉氏函数 .....          | 147        |
| § 3-9      | 热力学基本方程与麦克斯韦关系式 .....    | 153        |
| § 3-10     | 克劳修斯-克拉佩龙方程 .....        | 158        |
| *§ 3-11    | 热力学温标 .....              | 163        |
| 习题         | .....                    | 165        |
| <b>第四章</b> | <b>相平衡</b> .....         | <b>170</b> |
| § 4-1      | 引言 .....                 | 170        |
| I          | 相平衡的热力学基础 .....          | 171        |
| § 4-2      | 偏摩尔量 .....               | 171        |
| § 4-3      | 化学位与组成可变系统的热力学基本方程 ..... | 180        |
| § 4-4      | 平衡判据与平衡条件 .....          | 185        |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| § 4-5 相律 .....              | 190 |
| II 理想溶液与实际溶液 .....          | 194 |
| § 4-6 稀溶液气液平衡的实验规律 .....    | 194 |
| § 4-7 理想溶液、理想稀溶液与实际溶液 ..... | 197 |
| § 4-8 化学位与逸度 .....          | 198 |
| § 4-9 化学位与活度(1) .....       | 206 |
| △§ 4-10 相平衡计算 .....         | 213 |
| III 相图 .....                | 216 |
| § 4-11 二元系的气液平衡相图 .....     | 216 |
| § 4-12 二元系的液液气平衡相图 .....    | 226 |
| § 4-13 二元系的液固平衡相图 .....     | 232 |
| § 4-14 三元系的液液平衡相图 .....     | 241 |
| *§ 4-1 化学位与活度(2) .....      | 250 |
| *§ 4-2 混合性质与过量函数 .....      | 256 |
| *§ 4-3 稀溶液的依数性 .....        | 261 |
| *§ 4-4 三元系的液固平衡相图 .....     | 267 |
| *§ 4-5 高级相变 .....           | 272 |
| 习题 .....                    | 274 |
| 第五章 化学平衡与热力学第三定律 .....      | 281 |
| § 5-1 引言 .....              | 281 |
| § 5-2 标准平衡常数 .....          | 285 |
| § 5-3 化学反应的等温方程 .....       | 295 |
| § 5-4 温度对平衡常数的影响 .....      | 299 |
| § 5-5 热力学第三定律 .....         | 302 |
| § 5-6 标准摩尔熵 .....           | 307 |
| § 5-7 用热力学数据计算标准平衡常数 .....  | 310 |
| *§ 5-1 热力学第三定律的推论 .....     | 315 |
| *§ 5-2 同时平衡 .....           | 317 |
| 习题 .....                    | 323 |
| 第六章 表面化学 .....              | 329 |

|        |                              |     |
|--------|------------------------------|-----|
| § 6-1  | 引言 .....                     | 329 |
| § 6-2  | 表面张力 .....                   | 330 |
| § 6-3  | 表面相的热力学 .....                | 333 |
| § 6-4  | 拉普拉斯公式 .....                 | 338 |
| § 6-5  | 开尔文公式 .....                  | 342 |
| § 6-6  | 吉布斯吸附等温式 .....               | 347 |
| § 6-7  | 润湿作用 .....                   | 350 |
| △§ 6-8 | 表面活性剂 .....                  | 353 |
| § 6-9  | 气体在固体表面上的吸附作用 .....          | 359 |
| § 6-10 | 胶体 .....                     | 371 |
| 习题     | .....                        | 377 |
| 习题答案   | .....                        | 380 |
| 附 录    | .....                        | 386 |
| 附录 1   | 中华人民共和国法定计量单位表 .....         | 386 |
| 附录 2   | 临界参数 .....                   | 389 |
| 附录 3   | 各种气体自 25°C 至某温度的平均恒压热容 ..... | 391 |
| 附录 4   | 热力学数据表 .....                 | 392 |
| 参考书目   | .....                        | 404 |

# 绪 论

物理化学又称理论化学。它所研究的问题主要有三个方面：

**1. 过程的方向和限度** 研究化学反应以及与之密切相关的相变化、表面化学和电化学过程的方向和限度,是化学热力学和化学统计力学的主要内容,它们都是物理化学的组成部分。所谓限度就是达到平衡,方向就是趋向平衡,因此研究方向和限度主要就是研究平衡的规律。化学热力学是从宏观现象出发,运用热力学方法进行研究,得到的是联系各宏观平衡性质间的普遍关系式。在应用时需要输入物质的某些宏观特性,如  $p-V-T$  关系、热容、生成热等,方能得到具体系统的平衡性质。物质的这些特性可以实验测定,也可以理论预测。化学统计力学则是从微观结构出发,运用统计力学方法进行研究。当输入物质的微观性质,如分子的振动、转动能级参数、分子的空间构型、分子间力等时,原则上可以得到上述宏观特性。

**2. 过程进行的速度** 平衡和速度是过程进行的两个最基本的问题,前者决定变化的趋势,后者决定变化的快慢。研究化学反应以及其它有关过程的速度,是化学动力学的主要内容,它也是物理化学的组成部分。化学动力学一方面从宏观上研究浓度、温度等对速度的影响,在应用时需要输入主要由实验测定的反应的宏观特性,如反应级数、反应速度常数、活化能等,才能得到具体系统中反应物或产物浓度随时间变化的规律。另一方面,化学动力学还要从微观上研究反应的机理,并运用统计力学方法建立反应速度的微观理论,当输入物质的微观性质时,原则上也应能得到反应

的宏观特性。

**3. 物质的结构** 物质的微观性质是物质微观结构的反映。研究物质结构是物理化学不可缺少的组成部分。它一方面应用量子力学原理探讨化学键和反应的本质,通常称为量子化学;另一方面通过衍射、光谱、磁共振等实验技术,研究分子的结构以及晶体和液体的结构,通常称为结构化学。过程的方向、限度和速度的规律,从本质上说,都决定于物质的微观结构,统计力学则架起联系微观结构与宏观的方向、限度和速度规律的桥梁。

由以上介绍可见,物理化学大致可分为四个部分:化学热力学、化学动力学、化学统计力学、量子化学与结构化学。每一部分都是一个相对独立的体系,使用时必须输入一些基本的性质,才能得到有用的信息。

本书的编排顺序如下:首先是化学热力学,第一章物质的  $p$ - $V$ - $T$  关系是最基本的宏观物质特性,第二章至第六章则是化学热力学的主体,分别介绍热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡、化学平衡和表面化学。接着用三章的篇幅介绍物质结构的基本知识,其中第七章量子力学基础,第八章化学键属量子化学,第九章属结构化学。然后第十章介绍化学统计力学,其中插入了统计力学所必需的物质微观性质的概要介绍。因此如果由于学时的限制,跳过前面三章也不会产生困难。第十一章是化学动力学。最后是电化学,它综合平衡与速度两个方面进行讨论。

本书适用于工科各专业。除了着重阐述物理化学的基本原理外,也充分注意到工科的特点,在各章中均加强了实际应用。各专业可根据自己的特点,对内容加以选择取舍。每章之后附有必要的习题,书后附有答案。全书最后还列有参考书目备查。

# 第一章 物质的 $p$ - $V$ - $T$ 关系与相变现象

## § 1-1 引言

气体、液体和固体是物质的三种主要的聚集状态,其中气体和液体又统称为流体。对于纯物质,通常只有一种气体和一种液体,少数情况下有两种液体,如液氮 I 和液氮 II,但常常可以有不止一种固体,如硫有单斜晶型和正交晶型两种固体,水有六种不同晶型的固体。此外,不少由棒状或扁盘状分子构成的物质还可能处于一种既非液体又非固体的中间状态,称为液晶。它具有流动性,分子质心在空间没有象固体那样的有序排列,但分子有明显的取向,具有能产生光的双折射等晶体的特性。

在物理化学中,还常使用气相、液相和固相等术语。这里所谓的“相”,指的是系统中具有完全相同的物理性质和化学组成的均匀部分。视条件不同,系统中可以只有一个相(单相),也可以有两个以上的相共存(多相)。当物质从一个相转移至另一个相,例如蒸发、升华、结晶等,统称为相变过程。

物质是由分子构成的。它们一方面处于永不休止的热运动之中,这种热运动是无序的起因;另一方面,分子间存在着相互作用,又使分子趋向于有序排列。这两方面的相对强弱不同,物质就呈现不同的聚集状态,并表现出不同的性质。其中最基本的性质就是  $p$ - $V$ - $T$  关系,即一定数量物质的压力、体积与温度间的关系。这种关系对单相系统具有连续的特点,在相变时则一般表现为体

积的不连续变化。 $p-V-T$  关系可以数据形式列成表格或画成图形,也可表达为一定的方程,  $f(p, V, T, n, a, b, \cdots) = 0$ , 即状态方程, 其中  $n$  是物质的量,  $a, b$  是决定于物质特性的参数。

$p-V-T$  关系或状态方程的来源, 一是直接实验测定, 然后进行归纳; 二是运用理论方法, 根据分子间相互作用的知识, 在进行合理的简化后, 构造具有一定物理意义的数学模型。状态方程就是一种数学模型。近代采用的理论方法主要是统计力学方法。

本章一方面介绍气体、液体、固体以及气液、液固、气固相变时  $p-V-T$  关系的实验结果; 另一方面, 则分三个层次对状态方程的构造进行初步的讨论, 这三个层次是理想气体状态方程、范德华方程和对应状态原理, 后者列为机动内容。这些知识可直接用于化学和工程中常见的物料衡算。更重要的, 它是以后各章应用热力学方法解决能量利用和相平衡、化学平衡等实际问题的基础。

## § 1-2 压力、体积、温度与物质的量

**1. 压力** 单位面积上的力, 符号用  $p$ 。在国际单位制(SI)中, 压力的单位是 Pa (帕斯卡, 简称帕),  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。过去常用的压力单位是 atm (标准大气压, 简称大气压)、mmHg (毫米汞柱)。它们之间的关系为:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa} = 0.101325 \text{ MPa}$$

$$1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$$

**2. 体积** 物质所占据的空间, 符号用  $V$ 。在国际单位制中, 体积的单位是  $\text{m}^3$  (米<sup>3</sup>)。过去常用的体积单位为 L (或 l, 升)、ml (毫升)。它们之间的关系为:

$$1 \text{ L} = 10^3 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3$$

$$1 \text{ ml} = 10^{-6} \text{ m}^3 = 10^{-3} \text{ dm}^3$$

**3. 温度** 物质冷热程度的度量,符号用  $T$ 。用来测量温度的仪器叫温度计。为了对温度计进行刻度,就需要温标(温标是温度的数值表示法)。国际单位制采用的是热力学温标,它在数值上与理想气体温标相同。下面简单介绍理想气体温度计和理想气体温标。

波义尔(R.Boyle)于 1662 年根据实验得出:温度恒定时,一定量气体的体积与其压力成反比,即

$$pV = C \quad (1-1)$$

式中  $C$  是一个随温度单调变化的常数。这个式子称为波义尔定律。进一步的实验表明,这个关系是近似的,只有当压力趋近于零时才是准确的,即

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = C \quad (1-2)$$

通常将严格遵循波义尔定律的气体称为理想气体。相应的  $pV$  值用  $(pV)^{id}$  表示,则

$$(pV)^{id} = \lim_{p \rightarrow 0} (pV) = C \quad (1-3)$$

由于  $(pV)^{id}$  值随温度不同而不同,故它可以作为温度计的测温性质。这种温度计则称为理想气体温度计。理想气体温标规定温度与测温性质成正比,并指定水三相点(此时纯水的气、液、固三相达到平衡)的温度值为 273.16 K。于是其他温度可按下式求得:

$$T = \frac{(pV)^{id}_T}{(pV)^{id}_{T_i}} \times 273.16 \text{ K} \quad (1-4)$$

式中  $(pV)^{id}_T$  代表温度  $T$  时理想气体的  $pV$  值,  $(pV)^{id}_{T_i}$  代表处于水三相点温度时理想气体的  $pV$  值。273.16 是确值,即可认为其有效数字位数是无限的。K(开尔文,简称开)是温度的单位。按上式求得的温度就是理想气体温标的温度,在数值上等于热力学温标的温度。这两种温标所确定的温度都称为热力学温度。热力学温标在第三章 \*§3-1 中详细介绍。

在热力学温标的基础上,还定义了摄氏温标:

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15 \quad (1-5)$$

式中  $t$  为摄氏温标的温度(摄氏温度),其单位为 $^{\circ}\text{C}$ (摄氏度),273.15也是确值。由上式可知, $t=0^{\circ}\text{C}$ 相应于 $T=273.15\text{ K}$ , $t=0.01^{\circ}\text{C}$ 则相应于 $273.16\text{ K}$ 。另外,有

$$\Delta t/^{\circ}\text{C} = \Delta T/\text{K} \quad (1-6)$$

即二个摄氏温度之差在数值上严格地等于相应的热力学温度之差。

**4. 物质的量** 物质中指定的基本单元的数目除以阿伏加德罗常数  $N_{\text{A}}$ ,符号用  $n$ 。对物质 B,有

$$n_{\text{B}} = N_{\text{B}}/N_{\text{A}} \quad (1-7)$$

式中  $N_{\text{B}}$  为物质 B 中指定的基本单元数目。物质的量的单位是 mol(摩尔,简称 摩)。

在使用物质的量时,基本单元必须指明。基本单元可以是原子、分子、离子、自由基、电子等,或是这些粒子的特定组合。基本单元可以是实际存在的,或想象存在的;特定组合不限于整数的原子、分子……。

例如  $\text{Ne}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{e}^-$ 、 $2\text{H}_2$ 、 $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$ 、 $(2\text{H}_2 + \text{O}_2) \cdots$

都可作为基本单元。所以我们可以说  $1\text{ mol H}_2$  或  $0.5\text{ mol}(2\text{H}_2)$ ,但说  $1\text{ mol}$  氢就不明确了;我们可以说  $0.5\text{ mol Ca}^{2+}$  或  $1\text{ mol}(0.5\text{ Ca}^{2+})$ ,但说  $0.5\text{ mol}$  钙离子就不明确了; $1\text{ mol}(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ 即为  $1\text{ mol}(2\text{H}_2)$ 和  $1\text{ mol O}_2$  或  $2\text{ mol H}_2$  和  $1\text{ mol O}_2$ 。

应该指出,过去往往把物质的量称为“摩尔数”,这正如把长度称为“米数”、把质量称为“千克数”一样,是不妥当的。

### § 1-3 理想气体状态方程

**1. 理想气体状态方程的建立** 按照波义尔定律和理想气体

温标的定义,对一定量理想气体有,

$$pV \propto T$$

又按照阿伏加德罗定律(A. Avogadro, 1811 年), 相同温度和压力下, 理想气体的体积与物质的量成正比。于是上式可写成等式

$$pV = nRT \quad (1-8)$$

这就是理想气体状态方程。式中  $R$  称为摩尔气体常数, 简称气体常数。上式表达的是处于平衡状态时理想气体的  $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$  之间的关系。当  $n$  一定时, 如以  $p$ 、 $V$ 、 $T$  为坐标, 这种关系就表现为曲面, 如图 1-1 所示。

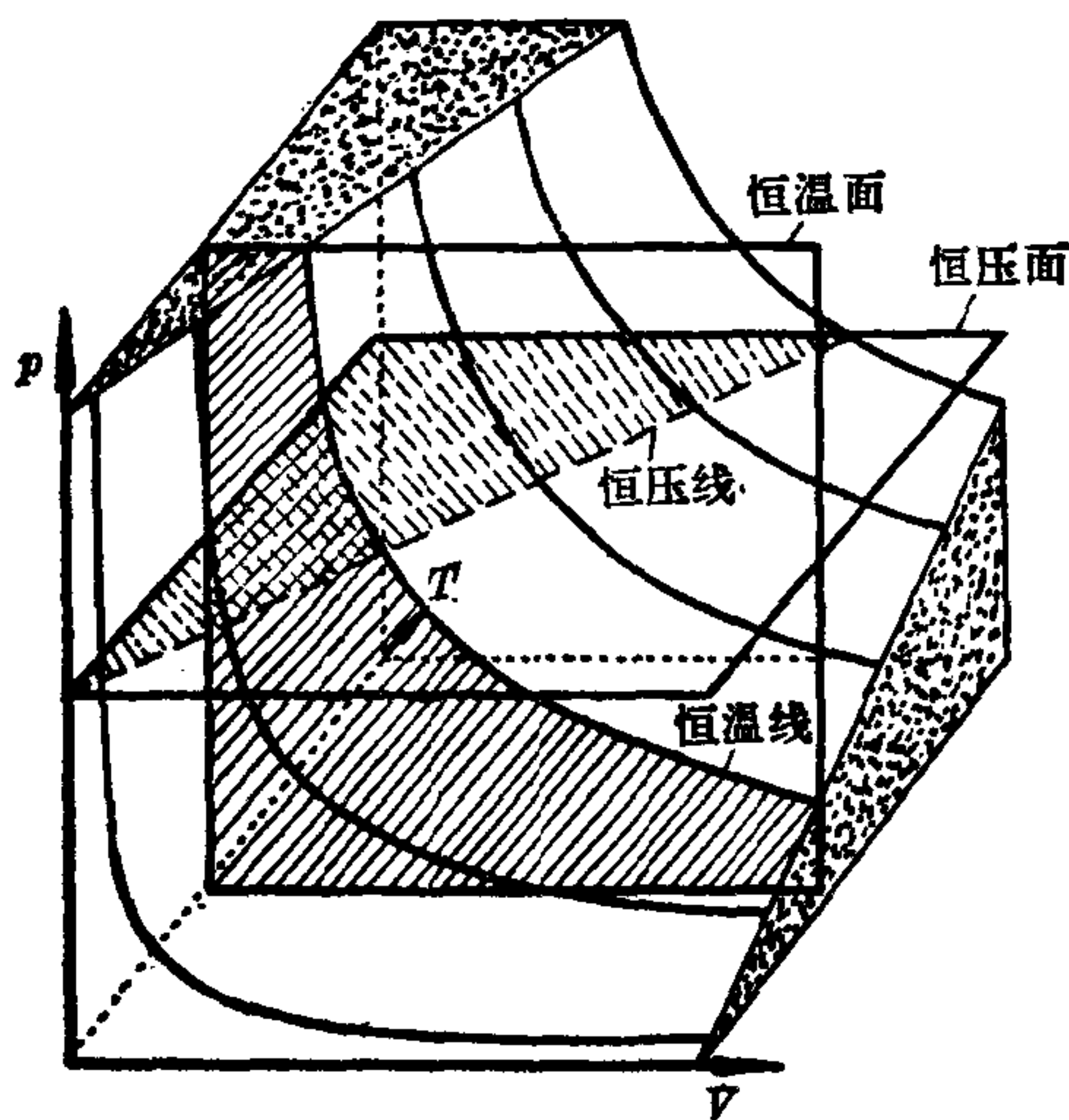


图 1-1 理想气体的  $p$ - $V$ - $T$  曲面

式(1-8)变换成

$$pV_m = RT \quad (1-9)$$

式中  $V_m = V/n$ , 称为摩尔体积。

因为物质的量  $n$  与质量  $m$  及摩尔质量  $M$  的关系为,

$$n = m/M$$

结合密度的定义

$$\rho = m/V$$

则式(1-8)可变换成

$$\rho = pM/(RT) \quad (1-10)$$

此式反映了理想气体密度变化的规律。

**2. 摩尔气体常数** 将理想气体的  $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$  之值代入式(1-7),即可求得气体常数  $R$  之值。但因为实际上不存在理想气体,所以无法直接用理想气体作实验。实际气体实验发现,在一定温度下,当压力较低时,压力  $p$  与摩尔体积  $V_m$  的乘积与压力成直线关系,因为压力越低,实际气体就越接近于理想气体,所以把直线外推至  $p=0$ ,所得的  $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$  值即等于同温度下理想气体之  $pV_m$  值。用这种方法,在 273.15 K 时得到各种气体的  $(pV_m)_{p \rightarrow 0} = 2271.08 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} = 2271.08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  (见图 1-2),因此

$$\begin{aligned} R &= pV_m/T = 2271.08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 273.15 \text{ K} \\ &= 8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (1-11)$$

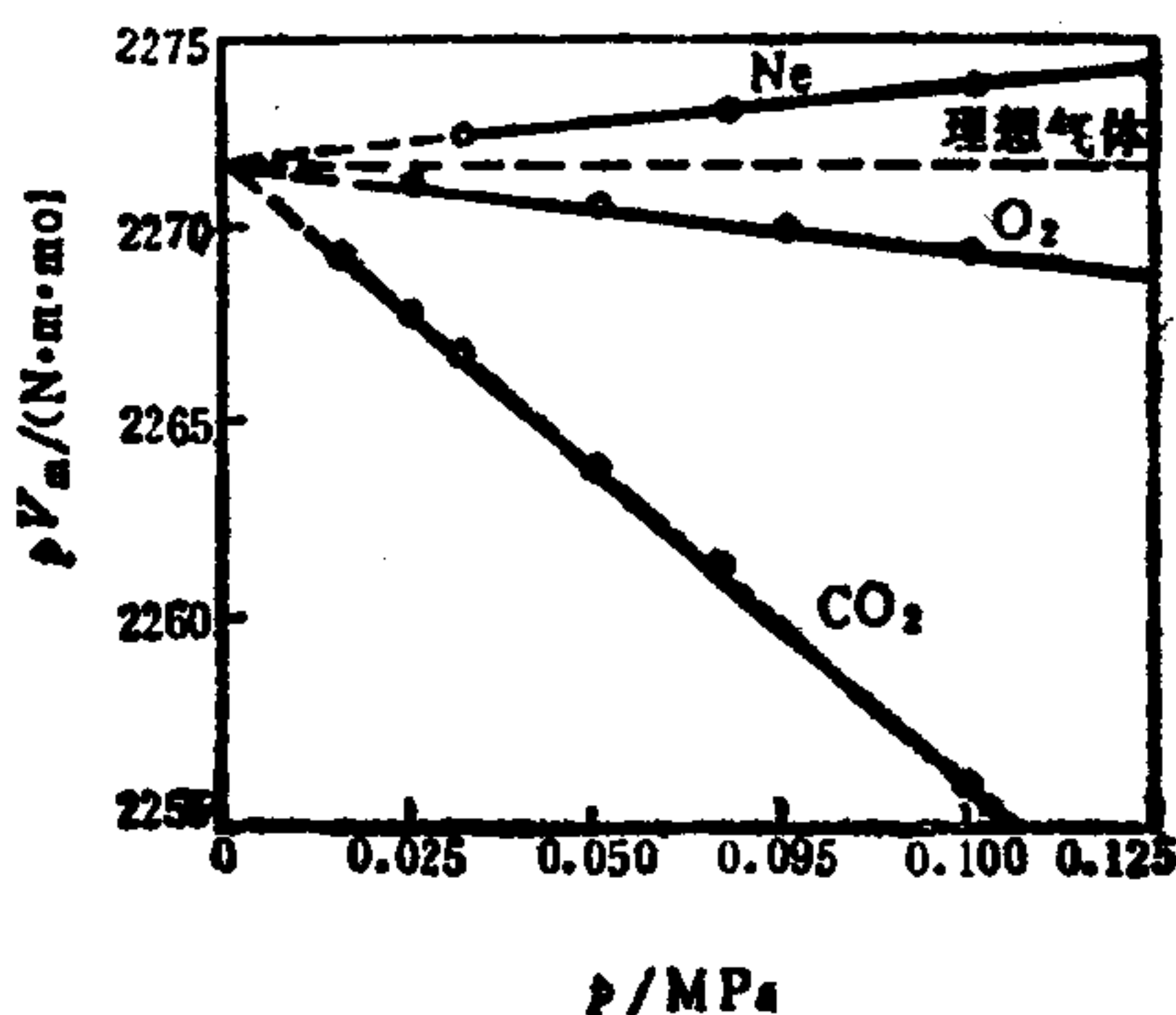


图 1-2 Ne、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 的  $pV_m$ - $p$  图

过去压力的单位常用 atm, 体积的单位常用 L, 能量的单位常

用 cal, 相应的  $R = 0.082057 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.98719 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

外推法在物理化学中是十分常用的。但必须指出, 只有直线关系才能有把握地外推。利用极限密度法准确地求物质的摩尔质量时, 也应用了外推法。按式(1-10), 对于理想气体,  $\rho/p = M/RT$ , 在一定温度下,  $\rho/p$  应为常数。对实际气体, 实验发现  $\rho/p$  随压力而变, 在低压下  $\rho/p$  与  $p$  成直线关系。故以不同压力下的  $\rho/p$  对  $p$  作图, 并外推至  $p=0$ , 得到的  $(\rho/p)_{p \rightarrow 0}$  之值即为理想气体的  $\rho/p$  值。因此

$$M = (\rho/p)_{p \rightarrow 0} RT \quad (1-12)$$

**例 1** 测得  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  (三甲胺) 在 273.15 K 时的密度与压力的关系如下:

| $p/\text{Pa}$                          | 20265  | 40530  | 60795  | 81060  |
|----------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ | 0.5336 | 1.0790 | 1.6363 | 2.2054 |

试用极限密度法求  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  的摩尔质量。

**解:** 上列数据的  $(\rho/p) \times 10^5$  分别为 2.6331、2.6622、2.6915、2.7207  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , 以  $\rho/p$  为纵坐标,  $p$  为横坐标作图, 并将直线外推至  $p=0$ , 得  $(\rho/p)_{p \rightarrow 0} = 2.6037 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。摩尔质量相应为:

$$\begin{aligned} M &= (\rho/p)_{p \rightarrow 0} RT = 2.6037 \times 10^{-5} \times 8.3144 \times 273.15 \\ &= 59.132 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

应该指出, 上面的式子严格地应写成:

$$\begin{aligned} M &= (\rho/p)_{p \rightarrow 0} RT \\ &= 2.6037 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \times 8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K} \\ &= 59.132 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

但为了表示的简明, 以后在计算过程中代入具体数据时常把各个

量的单位略去，只在最后结果注明量的单位。

**3. 理想气体微观模型** 理想气体状态方程也可以在理想气体微观模型的基础上，运用统计的方法严格导出，见物理学中的气体分子运动学说。它的主要内容是：(1) 气体分子本身大小可以略去不计，(2) 分子在没有接触时相互间没有作用，分子间的碰撞是完全弹性的碰撞。实际气体只有当压力很低时才能近似满足这些条件。

## § 1-4 分压定律与分容定律

实际遇到的气体，绝大多数是混合气体。研究低压下的混合气体，前人总结了两个经验规律，即道尔顿 (J. Dalton) 于 1801 年提出的分压定律与阿马格 (E. H. Amagat) 于 1880 年提出的分容定律。严格地说，它们都只适用于理想气体。

**1. 分压定律** 设在一体积为  $V$  的容器内，充有  $K$  个组分的低压混合气体，温度为  $T$ ，各组分的物质的量分别为  $n_1, n_2, \dots, n_K$ ，总的物质的量

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_K = \sum_{i=1}^K n_i$$

设该气体遵循理想气体状态方程  $pV = nRT$ ，则有：

$$p = n_1 RT/V + n_2 RT/V + \dots + n_K RT/V = \sum_{i=1}^K (n_i RT/V) \quad (1-13)$$

上式右边  $n_i RT/V$  正是温度为  $T$  的纯组分  $i$  单独占据总体积  $V$  时所具有的压力。定义某组分  $i$  的分压为：该组分在系统温度下单独占据总体积时所具有的压力，并用符号  $p_i$  ( $i=1, 2, \dots, K$ ) 表示。式(1-13)变为

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_K = \sum_{i=1}^K p_i \quad (1-14)$$

$$p_i = n_i RT/V \quad (i=1, 2, \cdots, K) \quad (1-15)$$

式(1-14)就是道尔顿分压定律,用文字表达为:混合气体的总压等于各组分分压之和。分压按式(1-15)计算。任一组分的分压也就是该组分对总压的贡献。

将式(1-15)与式(1-13)相除,得:

$$p_i/p = n_i/n$$

式中  $n_i/n$  为任一组分  $i$  的物质的量与总的物质的量之比,称为摩尔分数。气体的摩尔分数一般用符号  $y$  代表,上式变为:

$$p_i/p = n_i/n = y_i \quad \text{或} \quad p_i = py_i \quad (1-16)$$

此式表明分压与总压之比等于摩尔分数。不言而喻,所有组分的摩尔分数之和应该等于1,即

$$\sum_{i=1}^K y_i = y_1 + y_2 + \cdots + y_K = 1 \quad (1-17)$$

**2. 分容定律** 对于以上的混合气体,有:

$$\begin{aligned} V &= nRT/p = n_1RT/p + n_2RT/p + \cdots + n_KRT/p \\ &= \sum_{i=1}^K (n_iRT/p) \end{aligned} \quad (1-18)$$

上式右边  $n_iRT/p$  正是温度为  $T$ 、压力为  $p$  的组分  $i$  单独存在时所占据的体积。定义某组分  $i$  的分体积(分容)为:该组分在混合物的温度、压力下单独存在时所占有的体积,并用符号  $V_i$  表示。上式成为:

$$V = V_1 + V_2 + \cdots + V_K = \sum_{i=1}^K V_i \quad (1-19)$$

$$V_i = n_iRT/p \quad (i=1, 2, \cdots, K) \quad (1-20)$$

式(1-19)就是阿马格分容定律,用文字表达为:混合气体的总体积等于各组分分容之和。分容按式(1-20)计算。

将式(1-20)与式(1-18)相除,得:

$$V_i/V \doteq n_i/n = y_i \quad \text{或} \quad V_i = V y_i \quad (1-21)$$

式(1-21)表明分体积与总体积之比也等于摩尔分数。在实际应用时,常将分体积与总体积之比称为体积分数,由式(1-21)可见,对于低压下的气体,体积分数就是摩尔分数。

分压定律与分容定律广泛应用于混合气体的计算。应该注意的是:当使用分压时,必须用总体积,而使用分容时,则应用总压。

## § 1-5 实 际 气 体

理想气体状态方程应用于低压下的气体时获得了很大的成功,但是随着测量技术的进步,特别是高压技术的发展,人们发现理想气体状态方程和有关定律只在低压下适用,当压力升高时,各种气体都发生了对理想气体规律的偏差。

理想气体遵循  $pV = nRT$ , 实际气体的行为不一定服从此式。为了表示实际气体与理想气体之间的偏差,引入一个物理量,叫做压缩因子,用符号  $Z$  表示,定义为:

$$Z \equiv pV/(nRT) \quad (1-22)$$

当  $Z \neq 1$  就表明对理想气体有偏差,将式(1-22)写成:

$$Z = V/(nRT/p) = V/V^{\text{id}} \quad (1-23)$$

表明  $Z$  是相同温度、压力下实际气体体积与理想气体体积的比值,故称为压缩因子。由式(1-22)可知,对于实际气体,如果知道  $Z$  的变化规律,便能象理想气体状态方程一样进行  $p-V-T$  关系的计算。

表 1-1 是  $N_2$  在不同温度压力下的压缩因子数值,图 1-3 就是用这些数据绘制的。由表及图可见,当压力趋近于零时,各温度下的  $Z$  都趋向于 1。但是当压力由零不断增大,  $Z$  就逐渐与 1 偏

表 1-1 N<sub>2</sub>在不同压力、温度下的压缩因子值

| $p/101325\text{Pa}$ | $t/^{\circ}\text{C}$ |        |        |        |        |        |
|---------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                     | -70                  | -50    | 0      | 50     | 99.85  | 299.8  |
|                     | $Z$                  |        |        |        |        |        |
| 1                   | 0.9988               | 0.9985 | 0.9995 | 0.9995 |        |        |
| 50                  | 0.9067               | —      | 0.9841 | 1.0043 | 1.0165 | —      |
| 100                 | 0.8580               | 0.9100 | 0.9841 | 1.0177 | 1.0330 | 1.0472 |
| 200                 | 0.9170               | 0.9609 | 1.0360 | 1.0766 | 1.0948 | 1.1016 |
| 400                 | 1.2736               | 1.2643 | 1.2551 | 1.2562 | 1.2524 | 1.2149 |
| 600                 | 1.6572               | 1.6099 | 1.5206 | 1.4761 | 1.4382 | 1.3358 |
| 1000                | 2.3899               | 2.2722 | 2.0631 | 1.9283 | 1.8255 | 1.5817 |

本表按 E. P. Bartlett et al *JACS*, 50 1275 (1928); 52 1363 (1930)数据制作。 $p_{\text{atm}}=101325\text{ Pa}$ 。

离。在温度较低的情况下,随压力增大  $Z$  先是减小,  $(\partial Z/\partial p)_T < 0$ ,  $Z$  值小于 1;以后减小渐趋缓慢,当达到最低点时,  $(\partial Z/\partial p)_T = 0$ ;越过最低点  $Z$  又慢慢增大,  $(\partial Z/\partial p)_T > 0$ ,  $Z$  值从小于 1 逐渐变为大于 1,并愈来愈大。在温度较高的情况下,并不出现这种先降低后上升的现象,而是随压力增大,  $Z$  始终单调升高,  $(\partial Z/\partial p)_T$  始终大于零,  $Z$  始终大于 1。如果考察当压力接近于零时  $Z$  随  $p$  的变化,则由于低温时  $(\partial Z/\partial p)_{T,p \rightarrow 0} < 0$ , 高温时  $(\partial Z/\partial p)_{T,p \rightarrow 0} > 0$ , 其间必有一温度,  $(\partial Z/\partial p)_{T,p \rightarrow 0} = 0$ , 这时,由于  $(\partial pV_m/\partial p)_{T,p \rightarrow 0} = 0$ , 因而称这个温度为波义尔温度,符号用“ $T_B$ ”。(波义尔定律可表达为  $(\partial pV_m/\partial p)_T = 0$ )。但是应该指出,在波义尔温度下,只是在压力趋近于零时,  $Z$  对  $p$  的偏导数为零,当压力增大后,  $Z$  仍将随压力增大而升高。对氮来说  $T_B = 332\text{ K}$ 。图 1-4 是不同气体在同一温度( $0^{\circ}\text{C}$ )下的  $Z$ - $p$  关系,说明不同气体有不同的特点:随  $p$  增大,  $\text{H}_2$  的  $Z$  始终单调升高;  $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$  则先下降后上升,而且下降的程度各不相同。