



普通高等教育“十二五”规划教材

专业基础课教材系列

# 物理化学

侯 炜 主编



科学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

专业基础课教材系列

# 物 理 化 学

侯 炜 主 编

温 泉 副 主 编

科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

本书是针对高等职业教育对化工类各专业人才的需要,按照物理化学课程的教学基本要求编写的,重点阐述了物理化学的基本原理及应用,包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡、多组分系统热力学、化学平衡、化学动力学与催化作用、电解质溶液及电化学系统、界面现象与分散系统等。章前有学习目标,使读者一目了然;章后有小结、习题和自测题,便于掌握理论和课后训练。

本书适合作为高等职业院校化工类及相关专业的物理化学课程教学用书,也可供其他从事化工类及相关专业人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学/侯炜主编. —北京:科学出版社, 2011.  
(普通高等教育“十二五”规划教材·专业基础课教材系列)  
ISBN 978-7-03-030012-6

I. ①物… II. ①侯… 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(2011)第007705号

责任编辑:周 恢 / 责任校对:马英菊  
责任印制:吕春珉 / 封面设计:东方人华平面设计部

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2011年2月第一版 开本:787×1092 1/16

2011年2月第一次印刷 印张:13 1/2

印数:1—3 000 字数:320 000

定价:22.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈俊杰〉)

销售部电话 010-62134988 编辑部电话 010-62135235 (VP04)

版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229; 010-64034315; 13501151303

# 前 言

本书是结合高职高专院校化工类专业教学领域的改革和实践,根据高职高专院校化工类专业“物理化学”的基本要求而编写的。内容从培养高等职业技术应用型人才的目标出发,以“必须、够用”为度,讲清概念、强化应用为教学重点,力求从理论到例题、习题、自测题都注重与生产实际紧密结合。

本书针对高等职业教育对化工类各专业人才培养的需要,对内容进行了合理的编排和增减。

(1) 精简了热力学基础理论中部分传统内容,强化热力学基础理论在相关章节中的应用。

(2) 将相平衡一章放在多组分系统热力学之前,使读者对相及相平衡、相图初步认识后再学习二组分液体的气液平衡及相图,内容更紧凑简练。

(3) 在相关章节中加入工业生产应用实例,强化应用,锻炼学生分析、解决实际生产问题的能力。

(4) 为适应工业分析类专业的需要,强化了电化学的内容。

(5) 每章开篇设有学习目标,指出该章应了解、掌握的内容,使学生有的放矢地学习。章末设有习题和自测题,便于学生进行练习和自我检测,学以致用,巩固提高。

本书编写时力求由浅入深、循序渐进,不同专业、不同层次的学生可根据学习要求自行取舍。

全书共分9章,其中第1章、第9章由内蒙古化工职业学院戴莹莹编写;第2章、第3章由三门峡职业技术学院李景侠编写;第4章、第5章由辽宁石化职业技术学院温泉编写;第6章、第7章由内蒙古化工职业学院侯炜编写;第8章由河北化工医药职业技术学院许新芳编写。全书由侯炜统稿。编写过程中,济源职业技术学院周鸿燕为本书提供了大量资料和宝贵意见,在此也向她表示感谢。

由于编者的水平有限,书中难免有不妥或错误之处,恳请读者批评指正。

# 目 录

<b>第 1 章 气体</b> .....	1
1.1 理想气体状态方程 .....	1
1.2 混合气体的分压定律与分体积定律 .....	3
1.3 真实气体与范德华方程 .....	6
1.4 气体的液化与饱和蒸气压 .....	8
<b>第 2 章 热力学第一定律</b> .....	15
2.1 基本概念.....	16
2.2 能量的转化与热力学第一定律.....	19
2.3 焓与热容.....	21
2.4 热力学第一定律的应用.....	24
<b>第 3 章 热力学第二定律</b> .....	38
3.1 热与热力学第二定律.....	38
3.2 熵.....	39
3.3 亥姆霍兹函数和吉布斯函数.....	45
3.4 热力学基本方程.....	48
<b>第 4 章 相平衡</b> .....	54
4.1 相律.....	54
4.2 单组分系统.....	57
4.3 二组分液态完全不互溶系统与水蒸气蒸馏.....	62
4.4 简单双组分凝聚系统的固液平衡相图.....	63
<b>第 5 章 多组分系统热力学</b> .....	72
5.1 拉乌尔定律与亨利定律.....	72
5.2 稀溶液的依数性.....	75
5.3 理想溶液.....	77
5.4 真实溶液.....	81
5.5 分配定律和萃取.....	85
<b>第 6 章 化学平衡</b> .....	92
6.1 化学反应的方向和平衡条件.....	92
6.2 化学反应的平衡常数及等温方程式.....	93
6.3 有关化学平衡的计算.....	98
6.4 各种因素对化学平衡移动的影响 .....	102
6.5 化学工艺应用热力学分析的实例 .....	107

<b>第 7 章 化学动力学与催化作用</b> .....	117
7.1 化学反应速率 .....	118
7.2 简单级数反应的动力学 .....	121
7.3 温度对速率常数的影响 .....	126
7.4 催化剂与催化作用 .....	130
<b>第 8 章 电解质溶液及电化学系统</b> .....	142
8.1 电解质溶液的导电机理 .....	142
8.2 电解质溶液的电导和应用 .....	145
8.3 可逆电池 .....	152
8.4 能斯特方程 .....	157
8.5 电极电势 .....	158
8.6 电动势的应用 .....	162
8.7 电解与极化 .....	167
8.8 金属的腐蚀 .....	172
<b>第 9 章 界面现象与分散系统</b> .....	179
9.1 物质表面的特性 .....	179
9.2 吸附现象 .....	182
9.3 表面活性剂 .....	185
9.4 分散系统分类与胶体的性质 .....	189
<b>附录</b> .....	200
附录 1 国际单位制 (SI) .....	200
附录 2 基本常数 .....	200
附录 3 某些气体的摩尔定压热容与温度的关系 .....	200
附录 4 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) .....	201
附录 5 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 (298K) .....	205
附录 6 在 298K 和标准压力 ( $p^\ominus=100\text{kPa}$ ) 下, 一些电极的标准.....	206
<b>主要参考文献</b> .....	210

# 第 1 章 气 体

## 学习目标

1. 理解理想气体的概念和特点，掌握理想气体状态方程及相关计算。
2. 掌握分压定律和分体积定律及其应用。
3. 了解真实气体与理想气体相比产生偏差的原因，了解真实气体状态方程的应用。
4. 了解气体液化的规律及其临界状态。
5. 理解饱和蒸气压的概念。

自然界的物质都是由大量的分子、原子等微观粒子组成的。而根据分子间距离的大小，一般可以将物质分为三种聚集状态，即气态、液态和固态。在一定条件下这三种状态可以相互转化。

气体广泛存在于自然界，与我们的日常生活、工业生产和科学研究都有紧密的关系。学习气体的性质及变化规律是学习物理化学不可缺少的基础知识，在研究液体和固体所服从的规律时往往需要借助它们与气体的关系进行研究。

## 1.1 理想气体状态方程

### 1.1.1 压力、体积和温度

气体具有三个最基本的性质，即压力、体积和温度。

#### 1. 压力

由于分子的热运动，气体分子间不断地与容器壁碰撞，对器壁产生作用力。单位面积器壁上所受的力称为压力，用符号“ $p$ ”表示。在国际单位制中，压力的单位是 Pa（帕斯卡，简称帕）， $1\text{Pa}=1\text{N}/\text{m}^2$ 。以前人们习惯用 atm（大气压）和 mmHg（毫米汞柱）表示压力。三者之间的换算关系式为

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

#### 2. 体积

气体所占据的空间即为气体的体积，用符号“ $V$ ”表示。由于气体的扩散性，能充满

整个容器，所以容器的体积就是气体的体积。在国际单位制中，体积的单位是  $\text{m}^3$ （立方米），此外，人们也习惯用 L（升）和 mL（毫升）表示体积。三者之间的换算关系为

$$1\text{m}^3 = 10^3\text{L} = 10^6\text{mL}$$

### 3. 温度

反映气体冷热程度的物理量即为温度，国际单位制中规定使用热力学温度，用符号“ $T$ ”表示，单位为 K（开尔文）。此外，摄氏温度也是一种常用的温度表示法，符号为“ $t$ ”，单位是  $^{\circ}\text{C}$ 。热力学温度与摄氏温度的关系为

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

## 1.1.2 理想气体

### 1. 理想气体状态方程

在 17 世纪中期，人们就开始寻找气体的  $p$ 、 $V$ 、 $T$  关系。通过大量实验，归纳出各种低压气体都服从同一个方程

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

式中： $p$ ——压力，Pa；

$V$ ——体积， $\text{m}^3$ ；

$T$ ——热力学温度，K；

$n$ ——气体的物质的量，mol。

其中的  $R$  称为摩尔气体常数，其值等于  $8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，且与气体种类无关。

实验证明，气体在温度较高而压力较低即气体十分稀薄时，才能较好地符合这个关系式，而在这种条件下，气体分子间的平均距离很远，分子间的作用力可以忽略，而分子本身体积与气体体积相比较也可以忽略。由此，人们假设了一种气体简单模型，将其称为理想气体，式(1.1) 则称为理想气体状态方程。客观上，理想气体是不存在的，但是它代表了气体在低压下行为的共性，对研究实际气体的基本规律具有指导性意义。

### 2. 理想气体模型

理想气体在微观上具有以下两个特征：

(1) 分子本身的大小比分子间的平均距离小得多，因此分子可视为质点。

(2) 分子间无相互作用力。

**【例 1.1】** 计算  $8.00\text{mol}$  理想气体在  $35^{\circ}\text{C}$  和压力为  $13025\text{Pa}$  时所占有的体积。

解：根据式 (1.1)

$$\begin{aligned} pV &= nRT \\ V &= nRT/p \\ &= 8 \times 8.314 \times (35 + 273.15) / 13025 \\ &= 1.57(\text{m}^3) \end{aligned}$$

**【例 1.2】** 求在  $293.15\text{K}$ 、压力为  $260\text{kPa}$  时某钢瓶中所装  $\text{CH}_4$  气体的密度。



解:

$$pV = nRT$$

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

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{260 \times 10^3 \times 0.016}{8.314 \times 293.15} = 1.71 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

## 1.2 混合气体的分压定律与分体积定律

### 1.2.1 混合气体

人们在生产和生活中遇到的大多数气体都是混合气体,如空气、天然气、煤气等。对于混合气体在低压条件下同样可以用理想气体状态方程计算。混合气体所表现出的压力、体积、质量是由其中各气体组分贡献的,贡献的大小与该组分在混合气体中所占的比例有关。

#### 1. 摩尔分数

混合气体中各组分含量的多少常用摩尔分数表示,即混合气体中某种组分的物质的量与混合气体总的物质的量之比,用公式表示为

$$y_B = \frac{n_B}{\sum n} \quad (1.2)$$

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, mol。

显然,所有组分的摩尔分数之和等于 1,即

$$y_1 + y_2 + y_3 + \cdots = \sum_B y_B = 1$$

**【例 1.3】**在 298K、845.5kPa 下,某气柜中有氮气 0.140kg、氧气 0.480kg,求  $N_2$  和  $O_2$  的摩尔分数。

解:

$$n_{N_2} = \frac{0.140}{0.028} = 5.0 (\text{mol})$$

$$n_{O_2} = \frac{0.480}{0.032} = 15.0 (\text{mol})$$

$$y_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{O_2}} = \frac{5.0}{5.0 + 15.0} = 0.25$$

$$y_{O_2} = 1 - 0.25 = 0.75$$

#### 2. 混合气体的平均摩尔质量

混合气体没有固定的摩尔质量,它随着气体组成及组分的变化而变,因此只能称为平均摩尔质量。

混合气体的平均摩尔质量是 1mol 混合气体所具有的质量。

$$\begin{aligned}\bar{M} &= \frac{m_{\text{总}}}{n_{\text{总}}} = \frac{m_1 + m_2 + \cdots + m_i}{n_{\text{总}}} \\ &= \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots + n_i M_i}{n_{\text{总}}} \\ &= y_1 M_1 + y_2 M_2 + \cdots + y_i M_i \\ &= \sum_{1 \sim i} y_B M_B\end{aligned}\quad (1.3)$$

式 (1.3) 表明混合气体的平均摩尔质量等于混合气体中的每个组分的摩尔分数与它们的摩尔质量乘积的总和。

对于混合气体, 理想气体状态方程可写成

$$pV = \frac{mRT}{M} \quad \text{或} \quad \rho = \frac{p\bar{M}}{RT}$$

### 1.2.2 分压定律

在一定温度下, 将两种气体分别放入体积相同的两个容器中, 在保持两种气体的温度和体积相同的情况下, 测得他们的压力分别为  $p_1$  和  $p_2$ 。保持温度不变, 将其中一个容器中的气体全部抽出并充入到另一个容器中, 如图 1.1 所示。混合后气体的总压力约为  $p_1 = p_2 + p_3$ 。

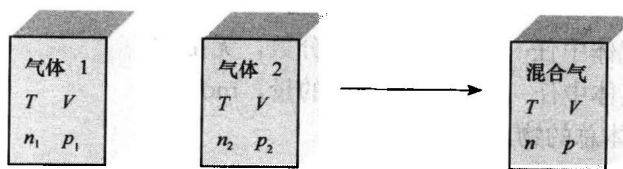


图 1.1 混合气体的分压与总压示意图

混合气体的总压等于组成混合气体的各组分分压之和, 这个经验定律称为道尔顿分压定律, 通式为

$$p = \sum p_B \quad (1.4)$$

式中:  $p_B$ ——组分 B 的分压。

根据理想气体状态方程有

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{V}$$

$$\frac{p_B}{p_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = y_B$$

即

$$p_B = y_B p_{\text{总}} \quad (1.5)$$

式 (1.5) 表明混合气体中气体的压力分数等于摩尔分数, 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。理想气体在任何条件下都能适用分压定律, 而实际气体只有在低压下才能适用。在温度、体积恒定的情况下, 某气体组分在混合前后的压力保持不变。

**【例 1.4】** 在 300K 时, 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。

解:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad p_2 = p_1 V_1 / V_2$$

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

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

根据分压定律:

$$p = p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} = 50.65 \times 10^3 + 25.325 \times 10^3 = 75.975 \times 10^3 (\text{Pa})$$

### 1.2.3 分体积定律

如图 1.2 所示, 在恒温、恒压条件下, 将体积分别为  $V_1$  和  $V_2$  的两种气体混合, 在压力很低的条件下, 可得  $V = V_1 + V_2$ , 即混合气体的总体积等于所有组分的分体积之和, 称为阿马格分体积定律, 通式为

$$V = \sum V_B \quad (1.6)$$

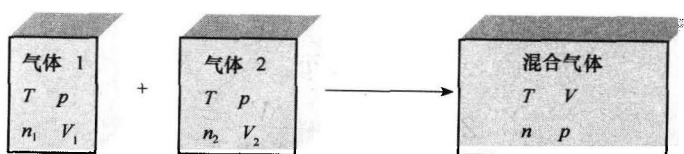


图 1.2 混合气体的分体积与总体积示意图

式中:  $V_B$ ——组分 B 的分体积。

根据理想气体状态方程有

$$V_B = \frac{n_B RT}{p}, V_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{p}$$

$$\frac{V_B}{V_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = y_B \quad (1.7)$$

即

$$V_B = y_B V_{\text{总}}$$

式 (1.7) 表明混合气体中气体的体积分数等于摩尔分数, 某组分的分体积是该组分的摩尔分数与混合气体总体积乘积。理想气体在任何条件下都能适用分体积定律, 实际气体只有在低压下才能适用。需要说明的是分体积是指某气体混合前在指定温度、压力下所占有的体积, 混合后没有分体积。

**【例 1.5】** 某烟道气中各组分的体积分数为  $\text{CO}_2$  0.131,  $\text{O}_2$  0.077,  $\text{N}_2$  0.792。求此烟道气在 273.15K、101.325kPa 下的密度。

解:

$$\bar{M} = \sum_B y_B M_B = y_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} + y_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + y_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}$$

$$= 0.131 \times 44 + 0.077 \times 32 + 0.792 \times 28$$

$$= 30.4 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

将烟道气视为理想气体

$$\rho = \frac{p\bar{M}}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 30.4 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} = 1.356(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

### 1.3 真实气体与范德华方程

从理想气体的定义可以看出，现实生活中不存在理想气体，真实气体压力越低越接近理想气体的状态，因此低压下真实气体的  $p$ 、 $V$ 、 $T$  关系可以用理想气体状态方程做近似计算，产生的偏差较小。但是随着压力增大，分子间作用力增大，分子本身占有体积，而且不能忽略，使得真实气体在中、高压条件下相对理想气体产生很大的偏差，不能再用理想气体状态方程进行处理。而现实生产中许多过程都是在高压下完成的，例如，石油气体的深度冷冻分离，甲醇、氨合成等。因此以理想气体状态方程为基础，进一步研究中、高压气体的特点及其  $p$ 、 $V$ 、 $T$  关系是十分必要的。

#### 1.3.1 真实气体对理想气体的偏差

在压力较高或温度较低时，真实气体与理想气体的偏差较大。定义“压缩因子 ( $Z$ )”来衡量偏差的大小，即

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

$$Z = \frac{V}{nRT/p} = \frac{V}{V_{\text{理想}}}$$

由此可见  $Z$  等于同温、同压下，相同质量的真实气体与理想气体的体积之比。理想气体的  $pV=nRT$ ， $Z=1$ 。对于真实气体，若  $Z>1$ ，则  $V>V_{\text{理想}}$ ，即真实气体的体积大于理想气体的体积，说明真实气体比理想气体难于压缩；若  $Z<1$ ，则  $V<V_{\text{理想}}$ ，即真实气体的体积小于理想气体的体积，说明真实气体比理想气体易于压缩。由此可见， $Z$  反映了实际气体与理想气体在压缩性上的偏差，因此称为压缩因子。

图 1.3 列举出几种气体在  $0^\circ\text{C}$  时压缩因子随压力变化的关系。从图中可以看出：

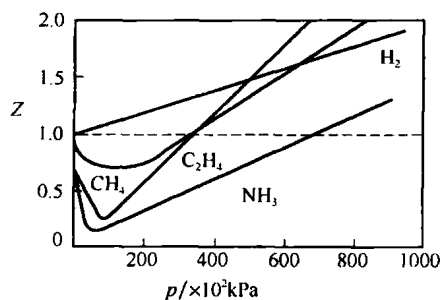
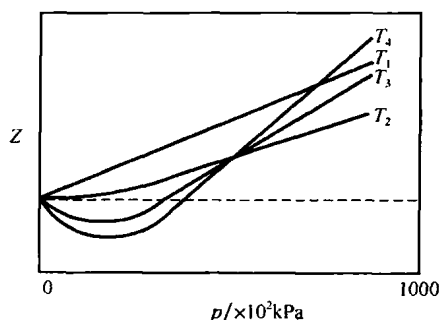
(1) 如果是理想气体，应如图 1.3 中水平虚线所示。

(2) 不同的气体在同一温度时，具有不同的曲线，即对理想气体产生不同的偏差。

一般来说，曲线具有如下特征：一种类型压缩因子  $Z$  始终随压力增加而增大，如  $\text{H}_2$ 。另一种是压缩因子  $Z$  在低压时先随压力增加而变小，到达一最低点之后开始转折，随着压力的增加而增大，如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3$ 。

事实上，对于同一种气体，随着温度条件不同，以上两种情况都可能发生。图 1.4 为氮气在不同温度下的  $Z$ - $p$  曲线，温度高于  $327.22\text{K}$  时属于第一种类型，低于  $327.22\text{K}$  时则属于第二种类型。

不同类型偏差的产生，正是由于实际气体分子间存在相互作用力和分子本身占有体积所引起的。分子间引力的存在，使真实气体比理想气体容易压缩；而分子体积的存在，使气体可压缩的空间减小，且当气体压缩到一定程度时，分子间距离很小，将产生相互的排斥力，此时真实气体又比理想气体难压缩。这两种因素同时存在，相互作用。在低温下，低、中压时，分子本身的体积可以忽略，引力因素起主导作用，

图 1.3 0°C 几种气体的  $Z-p$  曲线图 1.4  $N_2$  在不同温度下的  $Z-p$  曲线

$$T_1 > T_2 > T_3 > T_4$$

$$T_2 = T_B = 327.22\text{K}$$

$Z < 1$ ; 当压力足够高、分子间距离足够小时, 分子本身所具有的体积不容忽视, 分子间斥力占主导因素,  $Z > 1$ ; 在高温下, 分子热运动加剧, 分子间作用力被大大削弱, 甚至可以忽略, 体积因素成为主导因素,  $Z$  总是大于 1, 而各种气体在相同温度、压力下,  $Z$  值偏离 1 的程度不同, 则反映出不同气体在微观结构和性质上的个性差异。

### 1.3.2 范德华方程

为了能够比较准确地描述真实气体的  $p$ 、 $V$ 、 $T$  关系, 人们在大量实验基础上, 提出了许多种真实气体状态方程, 各方程所适用的气体种类、压力范围、计算结果等与实际测定的值之间的偏差也各不相同。这里重点介绍范德华方程。

范德华在修正理想气体状态方程时分别提出了两个具有物理意义的修正因子  $a$  和  $b$ , 是对理想气体中的  $p$ 、 $V$  两项进行修正得到的。具体形式如式 (1.8a) 所示, 即

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - b) = nRT \quad (1.8a)$$

对 1mol 气体有

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1.8b)$$

式中:  $\frac{a}{V_m^2}$ ——压力修正项, 由于分子间引力造成的压力减小值, 称为内压力, Pa;

$b$ ——范德华常数, 体积修正因子, 由于真实气体具有体积对  $V_m$  的修正项, 也称为已占体积或排除体积,  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$a$ ——范德华常数, 是 1mol 单位体积的气体, 由于分子间的引力存在而对压力的校正,  $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ 。

范德华认为  $a$  和  $b$  的值不随温度而变。表 1.1 给出了由实验测得的部分气体的范德华参数值。从表中的数值可以看出, 对于较易液化的气体, 如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_2$  等, 这些气体分子间的引力较强, 对应的  $a$  值也较大; 而对于  $\text{H}_2$ 、 $\text{He}$  等不易液化的气体, 分子间的引力很弱, 对应的  $a$  值也较小。

表 1.1 一些气体的范德华常数

气体	$a/(\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b/(\times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	气体	$a/(\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b/(\times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
He	0.003457	2.370	CO	0.151	3.99
Ne	0.02135	1.709	CO <sub>2</sub>	0.3640	4.267
Ar	0.1363	3.219	H <sub>2</sub> O	0.5536	3.049
Kr	0.2349	3.978	NH <sub>3</sub>	0.4225	3.707
Xe	0.4250	5.105	SO <sub>2</sub>	0.680	5.64
H <sub>2</sub>	0.02476	2.661	CH <sub>4</sub>	0.2283	4.278
O <sub>2</sub>	0.1378	3.183	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.4530	5.714
N <sub>2</sub>	0.1408	3.913	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.5562	6.380
Cl <sub>2</sub>	0.6579	5.622	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.824	11.54

**【例 1.6】** 分别应用范德华方程和理想气体状态方程计算甲烷 CH<sub>4</sub> 在 203K、摩尔体积为 0.7232 dm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup> 时的压力，并与实验值 2.027 MPa 对比。已知 CH<sub>4</sub> 的范德华常数  $a=0.2283 \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b=4.278 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：按范德华方程计算

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$\left(p + \frac{0.2283}{0.7232 \times 10^{-3}}\right)(0.7232 \times 10^{-3} - 4.278 \times 10^{-5}) = 8.314 \times 203$$

$$p = 2.044 \times 10^6 \text{Pa} = 2.044 \text{MPa}$$

$$\text{与实验值的相对误差为 } \frac{\Delta p}{p} = \frac{2.044 - 2.027}{2.027} \times 100\% = 0.8\%$$

若按理想气体状态方程计算

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{8.314 \times 203}{0.7232 \times 10^{-3}} \text{Pa} = 2.334 \times 10^6 \text{Pa} = 2.334 \text{MPa}$$

与实验值的相对误差为

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2.344 - 2.027}{2.027} \times 100\% = 15.6\%$$

计算结果表明，在低压和中压范围内（约为若干个 MPa 以下），用范德华方程计算真实气体的  $pVT$  行为，得到的结果优于理想气体状态方程计算的结果。但对于更高的压力，用范德华方程计算也会产生较大的偏差。

## 1.4 气体的液化与饱和蒸气压

### 1.4.1 气体的液化

理想气体由于分子间无相互作用力，分子本身不占有体积，故不能液化，并且可以无限压缩，任何条件下都服从理想气体状态方程。  $pV_m = RT$ ，若温度恒定，则有  $pV_m$  值恒定。若以压力为纵坐标，体积为横坐标作图，为图 1.5 所示的一系列双曲线。因为同一条

曲线上的温度相等，因此每一条曲线称为  $p-V_m$  等温线。

真实气体与理想气体的不同之处除了分子本身占有体积之外，还有真实气体分子间存在作用力，这种作用力随着温度的降低和压力的升高而加强。当达到一定程度时，聚集状态将发生变化——液化。同一种物质的气态和液态之间的相互转变是相变。液态转化为气态的过程称为蒸发或气化，气态转化为液态的过程称为凝结或液化。蒸发和凝结是化工生产中的重要操作。生产上气体液化的途径有两条，一是降

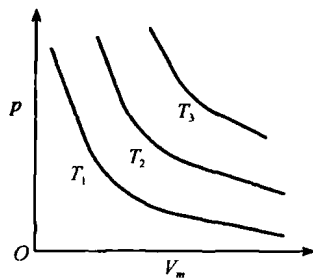


图 1.5 理想气体等温线

温，二是加压。但实践表明，降温可以使气体液化，但单凭加压不一定能使气体液化，要视加压时的温度而定，因此气体液化是有条件的。

### 1.4.2 气体的临界状态及其液化条件

#### 1. 气体的临界状态

一定条件下实际气体的液化过程以及存在临界点的情况，可以从根据实验数据绘制的  $p-V_m$  图上清楚的看出来。

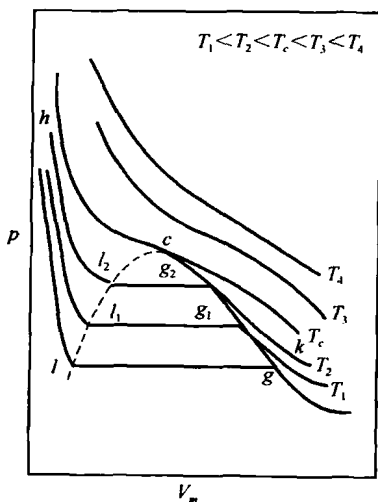


图 1.6  $\text{CO}_2$  的  $p-V_m$  等温线

图 1.6 为不同温度下  $\text{CO}_2$  的  $p-V_m$  等温线。等温线以  $T_c$  为界，分为  $T_c$  以上的等温线、 $T_c$  以下的等温线和  $T_c$  等温线三种情况， $T_c$  所对应的温度为 304.2K。

#### 1) $T > T_c$ 的等温线

在温度高于 304.2K 的  $p-V_m$  等温线为一连续的光滑曲线。 $p-V_m$  的连续变化说明气体无论在多大压力下均不出现液化现象。这表明此时的气体与理想气体类同，但是  $p-V_m$  等温线还不是真正的双曲线，只是在温度高、压力低时才近似为双曲线。

#### 2) $T < T_c$ 的等温线

温度小于 304.2K 的等温线都有一个共同的规律。曲线是非连续变化的，在曲线中都有一个水平段。

(1) 水平线段是气体能液化的特征。现以温度  $T_2$  为 286.15K 的等温线为例进行讨论。设想一个浸于温

度为 286.15K 的恒温槽的汽缸中充满  $\text{CO}_2$  气体，在压力较小时，体积较大，位于图中的  $k$  点。如果将气体的压力逐渐增加，则系统的状态将沿着曲线  $kg_2$  移动而减少体积。当到达图中的  $g_2$  点时，气体开始凝结为液体。此时再压缩汽缸，气体的压力并不发生变化，只是系统中气体的量不断减少，液体的量不断增加，从而使得系统的体积沿着  $g_2l_2$  线减少。若到达  $l_2$  点后，气体凝结完毕，汽缸中全是  $\text{CO}_2$  液体，如果再增加较大的压力，体积也只有微小的变化。如曲线中陡峭上升段  $l_2h$  所示。

由此可知，水平线段  $g_2l_2$  表示了气体的液化过程。在端点  $g_2$  系统中全部为气体，在端点  $l_2$  系统中全部为液体，而线段中的任何一点，均同时存在着气、液两相，每一

点的温度和压力都一样，只是由于气、液两相的相对数量不同，而具有不同的体积。在这种状态下气体的凝结趋势与液体的挥发趋势正好相当，故这种平衡态的气体称为饱和蒸汽，液体称为饱和液体，此时的压力称为该温度时液体的饱和蒸气压。在图中的  $k$  点压力小于饱和蒸气压，液体不能稳定存在，系统中只有气体；而在  $h$  点压力大于饱和蒸气压，气体不能稳定存在，系统中只有液体。

(2) 水平线段随温度的升高而缩短，说明随温度的上升，饱和液体与饱和气体的摩尔体积互相趋近。

由图 1.6 可以看出随着温度的升高，在  $p-V_m$  等温线中作为气体液化的特征的水平线段逐渐缩短，而使得两个端点逐渐趋近。这说明温度高时，饱和气体的摩尔体积与饱和液体的摩尔体积差别小，而温度低时，两者的差别要大。换句话说，随着温度的升高，气体和液体的差别越来越小，可以这样解释，温度升高时气体分子的热运动增强了，要使气体液化就需要更高的压力。压力的增加使气体的摩尔体积减少，故饱和气体的摩尔体积随温度升高而减少。对于液体来说，温度的升高，由于热膨胀使得饱和液体的摩尔体积随温度的升高而上升，从而使得气体和液体的摩尔体积随温度的升高而靠近，水平线段缩短。

(3) 临界点是由代表气体液化特征的水平线段的缩短而成。当温度升高到某一值后，饱和液体与饱和气体的摩尔体积完全相同，水平线段缩短成为一点，此点称为临界点。 $\text{CO}_2$  的临界温度为 304.2K。

### 3) $T_c$ 等温线

当温度为临界温度时， $p-V_m$  等温线不再出现水平线段，但是气体又可以液化。实际上，此时  $p-V_m$  等温线中存在一个拐点，它是由  $T < 304.2\text{K}$  的  $p-V_m$  恒温线中的水平线段缩短而成，此点叫做临界点。气体在临界点时所处的状态即为临界状态。临界状态时的温度、压力和摩尔体积分别称为临界温度 ( $T_c$ )、临界压力 ( $p_c$ ) 和临界体积 ( $V_c$ )。

临界温度：使气体能够液化的最高温度。

临界压力：在临界温度下，使气体液化所需的最低压力。

临界体积：在临界温度和临界压力下，气体的摩尔体积。

临界温度、临界压力和临界体积统称为临界参数。临界参数是物质的重要属性，其数值由实验确定。如  $\text{CO}_2$  气体的  $T_c = 304.2\text{K}$ 、 $p_c = 7.383\text{MPa}$ 、 $V_c = 0.0944\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

物质处于临界点时的特点：

(1) 物质气-液相间的差别消失，两相的摩尔体积相等，密度等物理性质相同，处于气液不分的混沌状态。

(2) 临界点的数学特征是一阶导数和二阶导数均为零，即

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0$$

在  $p-V_m$  图中，若将每个温度下饱和气体的状态点连接成一条曲线，将各温度的饱和液体的状态点连接成一条曲线，则两曲线交于临界点，并形成一帽形区域，如图 1.6 中虚线所示。这样将  $p-V_m$  平面分成三个区域，分别为气相区，液相区和气液两相区。

## 2. 气体的液化条件

由以上分析可知，气体的温度高于其临界温度时，无论施加多大的压力，都不能使



气体液化，所以气体液化的必要条件是气体的温度低于临界温度，充分条件是压力大于该温度下的饱和蒸气压。

### 1.4.3 液体的饱和蒸气压

气体在一定温度、压力下可以液化，同样液体在一定温度、压力下也可以气化。当物质处于气液平衡共存时，液体蒸发成气体的速率与气体凝聚成液体的速率相等。此时，若不改变外界条件，气体和液体可以长期稳定地共存，其状态和组成均不发生改变。在某一温度下，液体与其自身蒸气达到平衡状态时，平衡蒸气的压力称为这种液体在该温度下的饱和蒸气压，简称蒸气压。

饱和蒸气压是液体物质的一种重要属性，可以用来量度液体分子的逸出能力，即液体的蒸发能力。饱和蒸气压值的大小与物质分子间作用力和温度有关。

(1) 温度升高，分子热运动加剧，单位时间内能够摆脱分子间引力而逸出进入气相的分子数增加，饱和蒸气压增大。

(2) 相同温度下，不同物质之间，分子间作用力越小，分子越易逸出，饱和蒸气压越大。

(3) 随温度升高，液体的饱和蒸气压逐渐增大，当饱和蒸气压等于外压时，液体便沸腾，此时所对应的温度称为该液体的沸点。显然液体的沸点的高低也是由物质分子间作用力决定的，还与液体所受的外压有关，外压越大，沸点越高。通常在 101.3kPa 下的沸点称为正常沸点。

(4) 相同外压下，饱和蒸气压越大的液体，沸点越低，挥发性越强。

(5) 值得强调的是，不但液体有饱和蒸气压，固体同样也有饱和蒸气压，其数值也是由固体的本质和温度决定。



#### 小结

(1) 理想气体状态方程： $pV=nRT$

(2) 理想气体模型：分子间无作用力，分子本身无体积。

(3) 摩尔分数： $y_B = \frac{n_B}{\sum_n}$

(4) 混合气体的平均摩尔质量： $\bar{M} = \sum_B y_B M_B$

(5) 混合气体的理想气体状态方程： $pV = \frac{mRT}{M}$  或  $\rho = \frac{p\bar{M}}{RT}$

(6) 分压定律：混合气体的总压等于组成混合气体的各组分分压之和。

$$p = \sum p_B, \quad \frac{p_B}{p_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = y_B, \quad p_B = y_B p_{\text{总}}$$

(7) 分体积定律：即混合气体的总体积等于所有组分的分体积之和。

$$V = \sum V_B, \quad \frac{V_B}{V_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} = y_B, \quad V_B = y_B V_{\text{总}}$$