

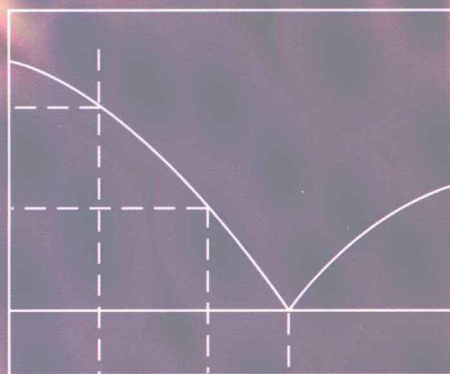


普通高等教育“十一五”国家级规划教材
南开大学近代化学教材丛书

近代物理化学

第四版（上册）

朱志昂
阮文娟 编



科学出版社

www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
南开大学近代化学教材丛书

近代物理化学

(第四版)

(上册)

朱志昂 阮文娟 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是南开大学近代化学教材丛书基础课程教材之一。本书在第三版的基础上,依据教育部高等学校化学与化工学科指导委员会 2004 年修订的“化学专业教学基本内容”,对教材内容进行了适当的增减。本书内容丰富,重点突出,基本概念、基本原理和基本方法阐述清楚,增添了一些近代学科前沿知识的介绍。本书各章安排了较多的习题,并列出了近年来与教学内容有关的课外参考读物,拓宽了教材的深度和宽度,有利于扩大学生的知识面。

本书分上、下册。上册包括:气体,热力学第一定律,热力学第二定律,热力学函数规定值,统计力学基本原理,混合物和溶液,相平衡等七章。下册包括:化学平衡,化学动力学,基元反应速率理论,几类特殊反应的动力学,电化学,界面现象,胶体化学等七章。

本书可作为理科化学专业物理化学课程的教材,也可供工科院校和高等师范院校有关专业参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

近代物理化学(上册)/朱志昂,阮文娟编. —4 版. —北京:科学出版社, 2008

普通高等教育“十一五”国家级规划教材·南开大学近代化学教材丛书
ISBN 978-7-03-021960-2

I. 近… II. ①朱… ②阮… III. 物理化学—高等学校—教材 IV. O64
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 068022 号

责任编辑:丁 里 刘俊来 姜 勇 / 责任校对:包志虹
责任印制:张克忠 / 封面设计:陈 敬

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>

北京智力达印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1984 年 4 月第一版湖南教育出版社出版

1991 年 8 月第二版湖南教育出版社出版

2004 年 9 月第 三 版 开本:B5(720×1000)

2008 年 6 月第 四 版 印张:25

2008 年 6 月第三次印刷 字数:475 000

印数:5 001—9 000

定价:36.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新伟))

第三版前言

20 世纪的化学取得了辉煌的成就,化学已发展成为一门中心科学,21 世纪的化学面临巨大的机遇和挑战。作为化学学科中的一个重要分支,物理化学承担着建立化学科学基础理论的重要任务。物理化学课在化学人才培养过程中发挥着极其重要的作用。

国外及国内的一些物理化学教材包括物理化学和结构化学两部分。鉴于国内大多数高校将“物理化学”和“结构化学”分两门开设,因此本教材是不含“结构化学”的物理化学教材,但在内容上力图使之互相呼应。并尽可能从分子水平出发,用统计力学基本原理诠释物理化学的宏观物理量及规律性。以期使微观内容和宏观内容在教材中相互结合。

当前化学科学的发展趋势是:①微观和宏观相结合;②静态和动态相结合;③科学的进化由复杂到简单,再由简单到复杂,循环往复,螺旋上升。为适应当前科学的迅猛发展趋势,作为基础课的物理化学在内容上要有所调整和更新,以期做到微观和宏观相结合、理论与应用相结合。本书是在作者编著的《物理化学教程(第二版)》(湖南教育出版社,1991 年)的基础上,参阅了近年来国内外有关物理化学的最新科研和教学成果,并根据作者在南开大学讲授物理化学二十余年的教学经验编写成的。

本书的编写主旨是力求把基本概念、基本定理和基本公式叙述完整、确切和透彻,使整个理论体系脉络清晰,宏观理论与微观理论并重。以百年来有关物理化学的诺贝尔自然科学奖作为本书相关部分的讲述背景,借以启发学生的创新思维 and 创新能力。本书各章除了安排大量的习题外(习题解答见《物理化学学习指导》,科学出版社),还提供了近年来有关物理化学教学内容的参考资料,以有利于学生的检索,扩大学生的知识面和加深对教学内容的理解。本书所用的物理化学单位均采用国际单位制(SI)。

本书共十四章,分上、下两册出版。其中第七章由阮文娟执笔,第十三、十四章由张智慧执笔,其余诸章由朱志昂执笔。全书由朱志昂统稿、定稿。

限于编者水平,书中错误和不当之处在所难免,恳望读者不吝指正,以便再版时修改和提高。

朱志昂

2003 年 10 月于南开园

目 录

《南开大学近代化学教材丛书》序

第四版前言

第三版前言

第 1 章 气体	1
1.1 理想气体	1
1.2 实际气体	8
1.3 气体分子运动论	17
习题	24
课外参考读物	26
第 2 章 热力学第一定律	28
2.1 引言	28
2.2 热力学术语和某些基本概念	29
2.3 热力学第一定律	40
2.4 热容	41
2.5 热力学第一定律应用于理想气体	43
2.6 热力学第一定律应用于实际气体	49
2.7 相变过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 的计算	52
2.8 热化学	53
习题	66
课外参考读物	73
第 3 章 热力学第二定律	75
3.1 引言	75
3.2 卡诺定理	75
3.3 热力学第二定律的经典表述	80
3.4 热力学第二定律的熵表述	81
3.5 熵变计算	86
3.6 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	93
3.7 恒定组成封闭体系的热力学关系式	96
3.8 化学势	104
3.9 气体的化学势	108

* 3.10 线性非平衡态热力学简介	117
习题	121
课外参考读物	129
第4章 热力学函数规定值	132
4.1 规定焓	132
4.2 规定热力学能	132
4.3 规定熵	133
4.4 规定标准摩尔吉布斯自由能	138
习题	142
课外参考读物	143
第5章 统计力学基本原理	145
5.1 引言	145
5.2 预备知识	147
5.3 近独立粒子体系的统计规律性	157
5.4 近独立粒子体系的热力学性质	177
5.5 近独立非定域分子配分函数	184
5.6 理想气体	206
* 5.7 正则系综	210
* 5.8 热力学定律的统计力学解释	217
* 5.9 晶体统计力学	224
习题	231
课外参考读物	236
第6章 混合物和溶液	237
6.1 组成表示法	237
6.2 偏摩尔量	239
6.3 拉乌尔定律和亨利定律	246
6.4 理想液体混合物	248
6.5 理想稀溶液	250
6.6 非理想液体混合物	256
6.7 非电解质溶液	260
6.8 溶液的依数性	262
6.9 活度及活度系数的测定	268
6.10 电解质溶液	271
* 6.11 多组分体系中组分的热力学函数的规定值	279
习题	284

课外参考读物	291
第7章 相平衡	293
7.1 引言	293
7.2 相律	293
7.3 单组分体系	300
7.4 克拉贝龙方程	305
* 7.5 二级相变化	308
* 7.6 外压或惰性气体对液体蒸气压的影响	310
7.7 二组分体系	312
* 7.8 三组分体系	336
习题	345
课外参考读物	350
附录	353
附录一 国际单位制	353
附录二 希腊字母表	357
附录三 基本常数	358
附录四 换算因数	359
附录五 元素的相对原子质量表(1997年) [$A_r(^{12}\text{C})=12$]	360
附录六 某些物质的临界参数	362
附录七 某些气体的范德华常数	363
附录八 一些物质在 101 325 Pa 时的标准恒压摩尔热容($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	364
附录九 热力学数据表($p^\ominus=100\text{kPa}$)	367
附录十 水溶液中某些溶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	378
附录十一 水溶液中某些离子的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵及标准摩尔定压热容	379
附录十二 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	382
附录十三 在无限稀释水溶液中离子的标准摩尔生成焓	383
附录十四 物质的自由能函数	384
附录十五 25℃时水溶液中一些电极的标准电极电势	387

第 1 章 气 体

物质的聚集状态主要可以分为三类：气态、液态和固态。气态的特征是其所占体积对温度和压力的变化非常敏感，没有固定的形状，能够充满整个容器。液态与气态相似，也没有固定的形状，其形状依容器而定；但与气态不同，它有一定的表面，能使之限制在它所占空间的范围内；正是这个表面，造成了液体的许多特性。固态与液态、气态相比有显著不同，它本身就有一个确定的形状，其体积随温度和压力的改变没有明显的变化。在这三类聚集状态中比较而言，气态有着最简单的定量描述。我们首先讨论气体的目的在于：①通过我们对周围宏观物质的研究，从获得的实验结果得出一般规律或定律；②建立微观分子模型；③对观察到的宏观现象作出微观本质的解释。除此以外，也为学习热力学和统计力学理论提供一个简单易懂的物质体系。

1.1 理想气体

理想气体是指分子间无相互作用力，分子的体积可视为零的气体。在高温低压下，任何实际气体的行为都很接近理想气体的行为。这里，我们从三个经验定律（波义耳定律、盖·吕萨克定律和阿伏伽德罗定律）来导出理想气体状态方程式，它是一切气体在压力趋于零时的最简单的定量描述。

1.1.1 理想气体状态方程

1. 波义耳定律

早在 1662 年，英国人波义耳(R. Boyle)做了一系列压力对一定量空气体积的影响实验，得到在恒定温度下，一定量气体的体积与其压力成反比。用数学公式表示，即

$$V \propto \frac{1}{p} \quad \text{或} \quad pV = K \quad (1-1)$$

式中， p 代表气体的压力； V 代表一定量气体的体积； K 代表比例常数。

2. 盖·吕萨克定律

法国人盖·吕萨克(J. Gay-Lussac)从 1802~1808 年详细做了在压力不变的情况下气体体积随温度变化的实验，得到在一定压力下，一定量气体的体积与其热

力学温度成正比。即

$$V \propto T \quad \text{或} \quad \frac{V}{T} = \text{常数} \quad (1-2)$$

式中, T 代表热力学温度, 其单位是 K, 即“开”。 T 与摄氏温度 t 的关系为

$$T/\text{K} = t/^{\circ}\text{C} + 273.15 \quad (1-3)$$

3. 阿伏伽德罗定律

1811 年意大利人阿伏伽德罗(A. Avogadro)提出, 在同温同压下, 相同体积的不同气体含有相同数目的分子。用数学式表示, 即

$$V \propto n \quad \text{或} \quad V_m = \frac{V}{n} = \text{常数(温度和压力恒定)} \quad (1-4)$$

式中, n 是物质的量, 单位是摩尔; V_m 是摩尔体积, 按照阿伏伽德罗定律, 在一定温度、压力下, V_m 应该是一个不依赖于气体化学组成的常数。

关于摩尔的概念是十分重要的, 它经常被用于物理化学中。摩尔(mole)是国际单位制(SI units)中物质的量(amount of substance)的单位, 用符号 mol 表示。物质的量是在量纲上独立的 7 个基本物理量之一, 它不是由其他量导出来的, 是化学中极其重要的量。物质的量的定义是, 物质体系中指定的基本单元的数目 N 除以阿伏伽德罗常量 N_A , 用符号 n 代表, 对物质 B, 有 $n_B \equiv N_B/N_A$, N_B 是物质 B 中指定的基本单元的数目。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、原子团、电子、光子等, 或是这些粒子的特定组合。基本单元可以是已知实际存在的, 或想像存在的, 特定组合不限于整数的原子或分子的组合。

因此, H 、 O 、 OH 、 H_2 、 O_2 、 H_2O 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 、 $(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ 、 Ca^{2+} 、 $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$ 等都可作为基本单元。我们可以说 1mol H_2 或 $0.5\text{mol}(2\text{H}_2)$, 但说 1mol 氢就不明确了。因此, 在具体使用物质的量时, 必须用物质 B 的化学式指明基本单元。一摩尔物质的量是该物质体系中所包含的基本单元数目与 $0.012\text{kg } ^{12}\text{C}$ 中 ^{12}C 原子数目相等, 这个数目称为阿伏伽德罗数。经各种实验测定的阿伏伽德罗数为 $6.022\,136\,7 \times 10^{23}$ 。阿伏伽德罗数是一个纯数, 没有单位, 而阿伏伽德罗常量是有单位的, 其单位为 mol^{-1} 。最后应指出, 物质的量这一量的名称中的物质, 决不是指一般的宏观物体或物, 而是指原子、分子等的基本单元。

应该指出, 在一个广度量 X 名称前的形容词“摩尔(的)”(molar)的意义只限于“除以物质的量 n ”, 即摩尔量 $X_m \equiv X/n$ 。例如, 摩尔体积 $V_m \equiv V/n$, 摩尔质量 $M \equiv m/n$, 摩尔热容 $C_m \equiv C/n$ 等。摩尔量名称中的形容词“摩尔”, 不应该理解成物质的量的 SI 单位的摩尔(mole), 不应该将形容词“摩尔”理解成为“每摩尔”(mol^{-1})的意思。这是因为任何一个量的定义不应该包含或暗含某个特定单位。

根据摩尔量的定义,我们只能理解成为每单位物质的量的意思,至于物质的量选用什么单位,完全是任意的,它不是定义摩尔量的条件。

4. 理想气体状态方程

上述三个经验定律,总共涉及了4个变量 p 、 V 、 T 、 n 。如果将3个定律综合,可以得到

$$V \propto \frac{nT}{p} \quad \text{或} \quad \frac{pV}{nT} = \text{常数}$$

这是一个各种气体都适用的常数,称为摩尔气体常量,用 R 代表,上式变为

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = RT \quad (1-5)$$

若将 n 用 m/M 代替(m 是质量, M 是摩尔质量),并结合密度的定义 $\rho = m/V$, 式(1-5)变换成 $pV = mRT/M$, 即得

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \quad (1-6)$$

式(1-6)反映了低压下气体密度变化的规律,它表达了质量、体积、温度、压力以及化学组成(表现为摩尔质量 M)之间的函数关系。不同气体的特性(M)在式中也有反映。原来 $pV = nRT$ 是与气体的化学组成无关的,它突出了气体的共性,但转换成 $\rho = pM/RT$, 不同气体的特性就显示出来了。

式(1-5)称为理想气体状态方程式,它的基础是气体在低压下的经验规律。在高压低温下,由式(1-5)计算所得的结果与实验测定值有较大偏差,为此,我们引入“理想气体(ideal gas)”的概念。在任何压力和温度下均能严格服从式(1-5)的气体称为理想气体。理想气体的概念是一种科学抽象的概念,客观实际中并不存在这种气体。一切实际气体在其压力趋于零时才具有理想气体的性质。理想气体只能看作是实际气体在其压力趋于零时的极限情况,是一切实际气体的共性。从微观分子模型角度来看,实际气体与理想气体的不同在于,前者分子间有相互作用而且分子本身具有一定体积,而后者则没有,分子被当作质点来看待。在低压和压力趋于零的情况下,上述两个因素均可忽略,因此实际气体在低压下均能较好地服从式(1-5)。

1.1.2 摩尔气体常量

摩尔气体常量 R 值的测定在原则上可以通过对一定量气体直接测量其 p 、 V 、 T 的数值,然后用 $R = pV/nT$ 来计算得到。但是,实验所用的气体是实际气体,只有当压力趋于零时才服从式(1-5)。当压力很低时,一定量气体的体积就很大,在实验上不易测准。因此采用外推法,在温度不变的条件下,测定一定量气体的 p 和 V ,

作 $\frac{pV}{nT}$ - p 图,如图 1-1 所示,然后外推至 $p=0$ 处,得到 $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{pV}{nT} \right)$ 值。用 $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{pV}{nT} \right)$ 值来计算 R 值,即

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{pV}{nT} \right) \quad (1-7)$$

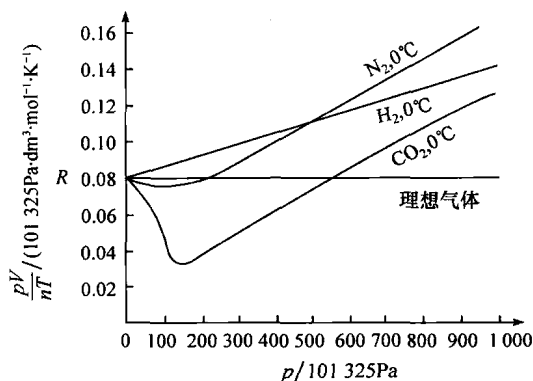


图 1-1 外推法求 R 值

例如,对 1mol 气体在 0°C 和不同压力下测定其 pV 值,然后作图外推至 $p=0$ 处,求得 $\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = 22.414 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3$, 因此

$$R = \frac{22.414 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由此可知,1mol 理想气体在 0°C 和 1atm (标准状况 STP) 下的摩尔体积等于 $22.414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

R 的数值随 p 、 V 、 T 、 n 的单位而定,在 SI 单位中, T 用热力学温度(K), n 用摩尔(mol), p 用牛顿/米² ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$),也称为帕(Pascal,代号 Pa) [$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, $1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} = (1000 \text{ g})(100 \text{ cm}) \cdot \text{s}^{-2} = 10^5 \text{ dyn}$, $1 \text{ Pa} = (10^5 \text{ dyn}) / (10^2 \text{ cm})^2 = 10 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$]。在化学中,习惯上用毫米汞柱(mmHg)作为压力的单位。1mmHg 也称为 1torr(托),它代表在 0°C 时 1mmHg 受重力场作用在单位面积上的向下力,此力等于质量 m 乘以重力加速度 g ($g = 980.665 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$)。因此,高度为 h 、质量为 m 、横截面积为 A 、体积为 V 、密度为 ρ 的汞柱所施的压力 p 为

$$p = \frac{mg}{A} = \frac{\rho Vg}{A} = \frac{\rho Ahg}{A} = \rho gh$$

0°C 时汞的密度 $\rho = 13.595 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 因此

$$\begin{aligned} 1 \text{ torr} &= 1 \text{ mmHg} = 13.595 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 980.665 \text{ dyn} \cdot \text{g}^{-1} \times 0.1 \text{ cm} \\ &= 1333.22 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2} = 133.322 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

1atm 定义为正好等于 760mmHg:

$$1\text{atm} \equiv 760\text{mmHg} = 1.013\,25 \times 10^6 \text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \\ = 1.013\,25 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$$

V 的单位在 SI 单位中用 m^3 (立方米), 在非 SI 单位中用 L (升) 或 mL (毫升)。 pV 乘积相当于能量, 因此也可以用能量的单位。在 SI 单位中能量的单位是 J (焦耳), $1\text{J} \equiv 1\text{N} \cdot \text{m}$ 。在 c. g. s 单位中能量的单位是 erg (尔格), $1\text{erg} \equiv 1\text{dyn} \cdot \text{cm}$, $1\text{J} = (10^5 \text{dyn}) \times (10^2 \text{cm}) = 10^7 \text{erg}$ 。因此, 当 p 用 $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ 表示, V_m 用 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示时, 则

$$R = \frac{pV_m}{T} = \frac{(1.013\,25 \times 10^6 \text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}) \times (22.414 \times 10^3 \text{cm}^3)}{273.15\text{K} \cdot \text{mol}} \\ = 8.314 \times 10^7 \text{ergs} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

或分别用 $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 则

$$R = \frac{pV_m}{T} = \frac{(1.013\,25 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}) \times (2.241\,4 \times 10^{-2} \text{m}^3)}{273.15\text{K} \cdot \text{mol}} \\ = 8.314\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

因为 $1\text{cal}(\text{卡}) \equiv 4.184\,0\text{J}$, 所以

$$R = \frac{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{4.184\text{J} \cdot \text{cal}^{-1}} = 1.987\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

各种单位的 R 值如下:

数 值	单 位	数 值	单 位
0.082 06	$\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	8.314	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
82.06	$\text{mL} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1.987	$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
8.314×10^7	$\text{erg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		

注: $1\text{L} = 1\text{dm}^3 = 10^3 \text{cm}^3$, $1\text{mL} = 1\text{cm}^3$ 。

例 在 0°C 时三甲胺的密度 ρ 随压力 p 的变化数据如下:

$p/101\,325\text{Pa}$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	$p/101\,325\text{Pa}$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$
0.2	0.533 6	0.6	1.636 3
0.4	1.079 0	0.8	2.205 4

计算三甲胺的摩尔质量 M 。

解

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = nRT = \frac{m}{M}RT$$

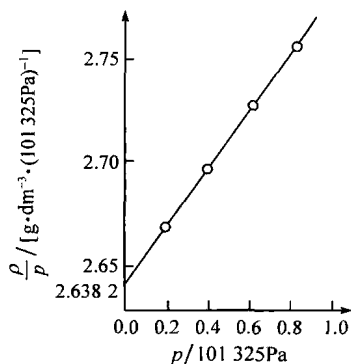


图 1-2 0°C 时三甲胺的 $\frac{\rho}{p}$ - p 图

$$M = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{m}{pV} \right) = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{p} \right)$$

式中, m 代表质量。以 ρ/p 对 p 作图, 用外推法求出 $\lim_{p \rightarrow 0} (\rho/p)$ 值。由图 1-2 可知, $\lim_{p \rightarrow 0} (\rho/p) = 2.638 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 101 \text{ 325 Pa}^{-1}$, 因此

$$\begin{aligned} M &= RT \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\rho}{p} \\ &= 0.082 \text{ 06 dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K} \\ &\quad \times 2.638 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1} \\ &= 59.134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\text{理论值为 } 59.112 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

1.1.3 混合理想气体定律

以上讨论的仅是纯理想气体的行为, 理想气体混合物同样遵守理想气体状态方程

$$pV = \sum_i n_i RT = \frac{m}{\langle M \rangle} RT \quad (1-8)$$

式中, m 是混合气体的质量; $\langle M \rangle$ 是混合气体的平均摩尔质量。它与各组分的摩尔质量之间的关系为

$$\langle M \rangle = \sum_i X_i M_i \quad (1-9)$$

式中, X_i 是混合气体中第 i 组分的摩尔分数。各组分对混合气体的性质的贡献有多大? 从实验上得到低压下气体混合物的两个定律, 即道尔顿 (Dalton) 分压定律及阿马格 (Amagat) 分体积定律, 简称为分压定律及分体积定律。

1. 分压定律

分压定律可表述为: 混合理想气体的总压 p 等于各组分气体的分压 p_i 之和。所谓分压, 就是混合气体中的某组分单独存在, 并具有与混合气体相同的温度和体积时所产生的压力, 即有

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

总压力与分压力的含义可表示于图 1-3 中。

道尔顿从实验得出结论

$$p = p_A + p_B$$

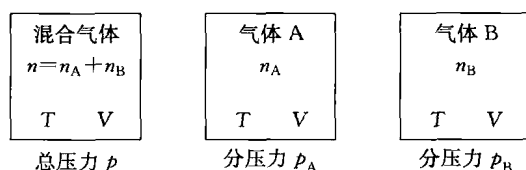


图 1-3 总压力与分压力示意图

该实验定律所显示的规律其实是气体具有理想气体行为的必然结果,即

$$p = (n_A + n_B) \frac{RT}{V} = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} = p_A + p_B$$

低压气体近似服从理想气体行为,所以能够近似服从分压定律。

混合气体中某组分 i 的分压与总压之比可由理想气体状态方程得出,为

$$\frac{p_i}{p} = \frac{\frac{n_i RT}{V}}{\sum_i \frac{n_i RT}{V}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = X_i$$

即

$$p_i = X_i p \quad (1-11)$$

式(1-11)表明各组分的分压可由该组分的摩尔分数与总压的乘积来获得。

2. 分体积定律

阿马格对低压气体的实验测定表明,混合气的总体积等于各组分的分体积之和,即

$$V = \sum_i V_i \quad (1-12)$$

式中, V_i 是组分 i 的分体积,也就是组分 i 气体在与混合气体同温同压下单独存在时所占据的体积。可用图 1-4 表示。

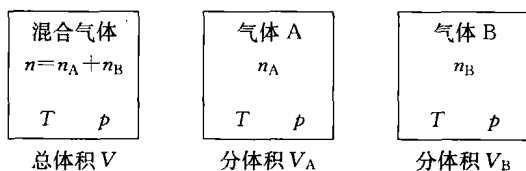


图 1-4 总体积与分体积示意图

可据此推出分体积定律

$$V = V_A + V_B$$

分体积定律同样是气体具有理想行为时的必然结果。此点留待读者自行推导与分析。

混合气体中某组分 i 的分体积 V_i 与混合气体总体积 V 之比 V_i/V 称为 i 组分的体积分数, 也为其摩尔分数

$$\frac{V_i}{V} = \frac{\frac{n_i RT}{p}}{\sum_i \frac{n_i RT}{p}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = X_i$$

$$V_i = X_i V \quad (1-13)$$

1.2 实际气体

实际气体分子间有相互作用力, 分子本身具有一定的体积。因此, 除低压情况下, 实际气体一般不服从式(1-5)。下面以理想气体为参考态, 讨论实际气体的 p 、 V 、 T 行为, 实际气体的状态方程, 以及实际气体与理想气体偏差程度的压缩因子。

1.2.1 实际气体的 p 、 V 、 T 行为

实际气体只有在低压下近似地符合理想气体状态方程。而在高压低温下, 一切实际气体均出现明显偏差。不同种的实际气体在 273.2K 时 pV_m 对 p 的等温线如图 1-5 所示。对于理想气体, 在任意压力下, pV_m 均应为定值, 图中表现为水平的直线。而实际气体则偏离直线, 如在 CH_4 的等温线上, 随着压力的增加, pV_m 值先是降低, 而后是逐渐增大。图 1-5 中 H_2 的等温线上没有出现最低点, 但在较低的温度下, 氢的曲线形状也会像 CO 、 CH_4 一样出现最低点。

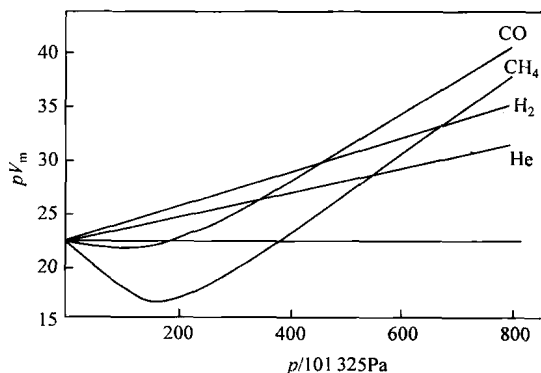


图 1-5 一些实际气体的 pV_m - p 等温线(273.2K)

同一种实际气体在不同温度下 pV_m 对 p 的等温线如图 1-6 所示。发现在某一温度(图 1-6 中 T_3)以上, pV_m 随 p 的增大总是增大的。在这一温度以下时, pV_m 随 p 的增大先是下降后是增加。在这一温度时, 在几个大气压范围内, pV_m 值接近或等于理想气体的数值, 遵守波义耳定律, 即有

$$\left(\frac{\partial pV_m}{\partial p}\right)_{T_B} = 0$$

这一温度称为波义耳温度(Boyle temperature), 用 T_B 表示。

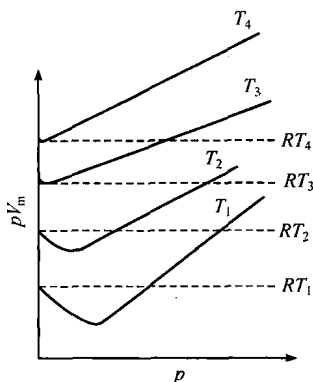


图 1-6 实际气体在不同温度时的 pV_m - p 示意图

1.2.2 实际气体的液化及临界点

对实际气体的 p 、 V 、 T 行为作更完整的测定, 就能进一步反映出实际气体的液化过程及另一个重要的物理性质——临界点。安德鲁斯(Andrews)在 1869 年根据实验得到 CO_2 的 p - V - T 图, 又称为 CO_2 的等温线, 如图 1-7 所示, 它和理想气体的等温线迥然不同。对理想气体来说, p - V_m 图上的恒温线均应为 $pV_m = RT = \text{常数}$ 的曲线, 不同温度只是对应的常数不同而已。然而, 图 1-7 中 CO_2 的恒温线却可以分为 3 种情况, 即 $t > 31.04^\circ\text{C}$ 、 $t = 31.04^\circ\text{C}$ 和 $t < 31.04^\circ\text{C}$ 的 3 种恒温线。对 CO_2 来说, 分类的温度界限 31.04°C 称为临界温度, 以 t_c 表示。

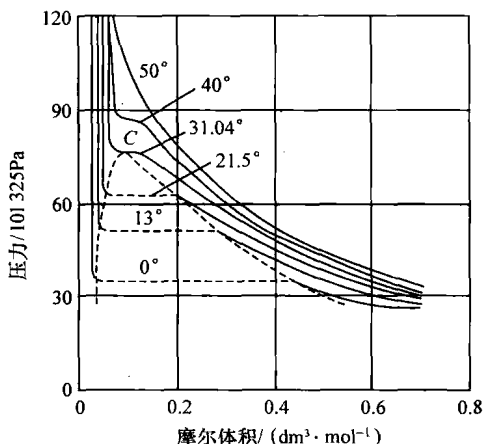


图 1-7 CO_2 的 p - V_m 恒温图

1. $t > t_c$ 的恒温线

由图 1-7 可知, $t > t_c$ 的每一条恒温线都是光滑曲线。实验中发现 CO_2 在 t_c 以上的任何压力下均不出现液化现象, 只是在不同条件下偏离理想行为的程度不同。

2. $t < t_c$ 的恒温线

温度低于 31.04°C 的恒温线可分为 3 段, 在低压时 $p-V_m$ 关系呈一光滑曲线, 实验可观察到各温度下在此压力范围内 CO_2 保持气体状态。第二段是水平段, 压力升高到与温度相对应的某一数值时, 曲线出现明显的折点, 进而出现一水平段。开始出现折点时对应的压力就是该温度下 CO_2 的饱和蒸气压。水平段右端对应的 V_m 表示该温度下 CO_2 气体刚开始液化时的饱和蒸气摩尔体积, 左端对应的 V_m 是 CO_2 刚刚全部液化时的饱和液体摩尔体积。水平段中间则为气、液共存的情况, 液体的量自右向左逐渐增多。第三段显示出 $p-V_m$ 关系折向一条极陡的曲线, 反映了液体很难压缩的特性。

将各个温度下的等温线上水平线段的两端用虚线连起来, 如图 1-7 所示。虚线以内是气体与液体在一定温度和压力下平衡共存的状态, 虚线以外是气态或液态。在平衡共存的状态下, 气体与液体之间有明显的界面。随着温度的升高, 水平段的长度缩短, 到 $t = t_c$ 时, 饱和液体和饱和蒸气的摩尔体积相等, 如图 1-7 中的 C 点所示。

3. $t = t_c$ 的恒温线及临界点

$t = t_c$ 的恒温线即通过 C 点的恒温线。 CO_2 的 $t_c = 31.04^\circ\text{C}$ ($T_c = 304.19\text{K}$), 不同的物质有不同的 t_c 值。 t_c 实际是气体能够液化所允许的最高温度, 故称为临界温度。正如前述, CO_2 气体在超过 31.04°C 是无法使之液化的。只有实际气体才能液化, 理想气体是不能液化的。由图 1-7 所示 $t = t_c$ 恒温线可知, 当 CO_2 气体压力升高到 C 点对应的数值时, CO_2 气体才能液化, 所以 C 点对应的压力为临界温度下气体液化所需的最小压力, 称为临界压力 p_c 。 CO_2 的 p_c 为 $73.0 \times 101\,325\text{Pa}$ 。由于 C 点对应的摩尔体积既是饱和蒸气的数值, 也等于饱和液体的数值, 故 C 点的 V_m 称为临界摩尔体积 $V_{m,c}$ 。 CO_2 的 $V_{m,c}$ 为 $0.095\,7\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 t_c 、 p_c 、 $V_{m,c}$ 统称临界参数, 它们是各物质的特性常数。某些物质的临界参数可参见附录六。

图 1-7 中 C 点称为临界点。它除表达了物质的临界参数及该点饱和蒸气与饱和液体摩尔体积相等之外, 还因为通过该点恒温线的左侧是一条向上弯的曲线, 右侧一段距离内则为一向下弯的曲线, 而 C 点正好是水平拐点, 所以恒温线在该