



创建世界高水平大学项目资助教材

姚天扬 主编
张爱民 金敏燕 陆国元 编著

大学 基础化学

(地学类)
上册

Integrated Basic Chemistry
for Geoscience

南京大学出版社



图书馆
大学
基础化学

创建世界高水平大学项目资助教材

姚天扬 主编
张爱民 金敏燕 陆国元 编著

基础化学

(地学类)
上册

Integrated Basic Chemistry
for Geoscience

南京大学出版社

前 言

目 录

第 1 章 气体	1
§ 1.1 低压气体的几个经验规律	2
一、波义耳定律(Boyle's law)	2
二、查理-盖·吕萨克定律(Charles-Gay-Lussac's law)	2
三、阿伏伽德罗定律(Avogadro's law)	3
§ 1.2 理想气体的状态方程式	3
§ 1.3 混合理想气体定律	5
一、道尔顿分压定律(Dalton's law of partial pressure)	5
二、阿玛格分体积定律(Amagat's law of partial volume)	5
§ 1.4 实际气体行为和对理想气体状态方程式的修正	5
一、范德华方程式	6
二、气体的液化和临界状态	7
三、对比状态方程和对比定律	9
四、压缩因子图	9
第 2 章 热力学基础	13
§ 2.1 基本概念	13
一、系统与环境	13
二、系统的性质和状态函数	14
三、热力学平衡	15
四、过程和途径	15
五、热和功	15
§ 2.2 热力学第一定律	16
一、热力学能和第一定律	16
二、焓(enthalpy)	17
三、热容(capacity of heat)	18
四、理想气体的 C_p 与 C_v	19
五、可逆过程以及不同过程的功、热、热力学能和焓变的计算	21
§ 2.3 热化学	26
一、化学反应进度	26
二、热化学方程式	27
三、赫斯定律	27
四、等压热效应和等容热效应	28
五、几种热效应	29
六、反应焓变与温度的关系——基尔霍夫定律(Kirhoff's law)	31

§ 2.4	热力学第二定律	33
一、自发变化的共同特征和热力学第二定律		33
二、熵和熵判据(entropy criterion)		34
三、熵的统计意义		35
四、熵变的计算		36
五、亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能		38
六、 ΔG 的计算		41
§ 2.5	热力学基本关系式及其简单应用	42
一、热力学基本关系式		42
二、Maxwell 关系式		43
三、热力学状态方程		43
§ 2.6	标准生成吉布斯自由能在地质上的应用	45
一、标准反应吉布斯自由能的计算		45
二、近似计算		45
§ 2.7	热力学第三定律和化学反应熵变的计算	48
一、热力学第三定律		48
二、化学反应的熵变		48
§ 2.8	化学势	49
一、偏摩尔数量		49
二、化学势		50
三、等温等压下化学势在相平衡中的应用		51
四、等温等压下化学势在化学平衡中的应用		51
第3章	化学平衡	57
§ 3.1	化学反应的平衡常数和等温方程式	57
一、标准平衡常数		57
二、化学反应等温式		59
§ 3.2	多相反应的化学平衡	60
§ 3.3	标准平衡常数的计算方法	62
一、平衡常数的直接测定		62
二、利用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 $K_p^\ominus(T)$		63
三、利用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算 $K_p^\ominus$		63
§ 3.4	温度和压力对平衡常数的影响	63
一、温度对平衡常数的影响		63
二、压力对平衡常数的影响		65
§ 3.5	化学平衡在地质过程中的主要应用	65
一、多形转变		65
二、变质反应中温度和压力的关系		67
三、微量元素的分配与地质测温		68
四、地质过程中的化学平衡		70

第4章 相平衡	74
§ 4.1 基本概念	74
一、相	74
二、独立组分	74
三、自由度	75
四、相律	75
§ 4.2 单组分系统	77
一、水的相图	77
二、 SiO_2 的多晶转变图	78
三、单组分系统相变温度和压力的关系——克拉贝龙方程式	79
四、克拉贝龙方程在地质上的应用	80
§ 4.3 溶液	81
一、拉乌尔定律和理想溶液	81
二、稀溶液的依数性	82
§ 4.4 双液系的气液平衡	84
一、理想完全互溶双液系	84
二、杠杆规则	86
三、分馏原理	86
四、非理想完全互溶双液系	88
五、部分互溶的双液系	88
§ 4.5 凝聚系统的相平衡	90
一、形成简单低共熔物	91
二、形成化合物	93
三、完全互溶的固溶体	95
四、部分互溶的固溶体	96
五、固溶体系统在矿物与岩石成因上的意义	97
六、分段结晶和区域熔炼	97
§ 4.6 三组分系统	98
一、三组分系统图解表示法	98
二、三组分液体系统相图	99
三、三组分水盐系	101
四、三元低共熔混合物的相图	102
第5章 化学动力学	109
§ 5.1 化学反应速率表示	109
一、反应物的消耗速率和生成物的生成速率表示	109
二、反应进度定义的速率表示	110
§ 5.2 浓度对反应速率的影响——动力学方程式	111
一、基元反应的动力学方程式	111
二、反应级数与反应分子数	112

三、一级反应	112
四、二级反应	114
五、零级反应	116
§ 5.3 温度对反应速率的影响——活化能	117
一、范特荷夫规则	117
二、阿累尼乌斯方程	117
三、活化能	119
§ 5.4 基元反应的动力学理论简介	120
一、碰撞理论	120
二、过渡态理论	122
第 6 章 表面现象	127
§ 6.1 表面吉布斯自由能与表面张力	128
§ 6.2 几种常见的表面现象	129
一、弯曲液面的附加压强	129
二、弯曲表面上的蒸气压——Kelvin 公式	131
三、润湿现象	132
四、毛细现象	133
§ 6.3 固体表面的吸附作用	134
一、吸附等温线	134
二、吸附等温式	135
三、物理吸附与化学吸附	138
§ 6.4 表面活性剂及其应用	138
一、表面活性剂的分类	139
二、表面活性剂的结构对其效率及有效值的影响	139
三、表面活性剂的几种重要作用	139
第 7 章 胶体化学	143
§ 7.1 分散系统的分类	143
§ 7.2 胶体的结构和基本性质	144
一、胶团的结构	144
二、光学性质	145
三、动力学性质	146
四、电化学性质	147
五、溶胶的稳定性	149
§ 7.3 胶体化学在地质科学中的应用	150
一、胶体的选择性吸附对元素的富集	150
二、胶体矿物的离子交换反应和多金属矿床次生分散晕的形成	150
三、偏胶体矿物的形成	151
四、结晶胶溶体矿物	151

第 8 章 电解质溶液(一)	154
§ 8.1 弱电解质的解离平衡	154
一、水的解离	154
二、一元弱酸弱碱的解离平衡	155
三、多元弱酸的解离平衡	158
§ 8.2 盐类水溶液中的离子平衡	160
一、强酸强碱盐	160
二、弱酸强碱盐的水解	160
三、强酸弱碱盐的水解	161
四、弱酸弱碱盐的水解	162
五、水解平衡的移动	162
§ 8.3 强电解质溶液的“解离度”和有效浓度	163
§ 8.4 缓冲溶液	164
一、同离子效应和盐效应	164
二、缓冲溶液	165
§ 8.5 酸碱理论简介	168
一、酸碱质子理论	168
二、路易斯酸碱理论	169
三、广义酸碱的软硬分类	170
§ 8.6 滴定分析法	171
一、概述	171
二、滴定分析中的标准滴定溶液和基准物质	173
三、滴定分析的计算	174
四、指示剂	175
五、滴定分析的基本原理	177
第 9 章 电解质溶液(二)	183
§ 9.1 难溶电解质及其溶液中离子的多相平衡	183
一、溶度积常数	183
二、沉淀的生成和溶解	185
三、沉淀平衡中的同离子效应和盐效应	188
四、分步沉淀和沉淀的转化	188
五、沉淀平衡与元素成矿	190
§ 9.2 重量分析法	191
一、概述	191
二、重量法对沉淀的要求	192
三、有机沉淀剂	193
第 10 章 氧化还原反应	196
§ 10.1 氧化还原的若干基本概念	196
一、氧化数、氧化和还原	196

二、氧化剂(oxidant)和还原剂(reducdant)	197
三、氧化还原电对	197
§ 10.2 氧化还原方程式的配平	197
一、氧化数法	197
二、离子-电子法	198
§ 10.3 原电池和电极电势	200
一、原电池和电极电势	200
二、电池的电动势与吉布斯自由能的关系	204
三、影响电极电势的因素	205
§ 10.4 电极电势的应用	207
一、判断氧化剂还原剂的相对强弱	207
二、判断氧化还原反应进行的方向和程度	207
三、推测氧化还原进行的顺序	211
四、选择合适的氧化剂和还原剂	211
五、判断歧化反应能否进行	211
§ 10.5 元素标准电势图	212
一、元素标准电势图	212
二、氧化态图	213
三、电势-pH图	214
§ 10.6 氧化还原在地矿工作中的作用	216
一、提供寻矿的重要线索	216
二、推测变价元素矿物共生的可能性	216
第 11 章 原子结构	219
§ 11.1 氢原子光谱和玻尔理论	219
一、氢原子光谱	219
二、玻尔理论	220
§ 11.2 核外电子的运动状态	222
一、微观粒子的波粒二象性	222
二、薛定谔方程和波函数	223
三、波函数的空间图象	227
四、四个量子数的物理意义	230
§ 11.3 原子的电子层结构与周期系	231
一、屏蔽效应、钻穿效应和原子能级	231
二、核外电子的排布	234
三、原子结构与元素周期系	236
§ 11.4 元素性质的周期性递变	237
一、原子半径	237
二、电离能和电子亲和能	238
三、元素的电负性	240
习题参考答案(第 1~11 章)	244

第 1 章 气 体

一般说来,常温下物质的聚集状态有气相(gas phase)、液相(liquid phase)和固相(solid phase)三种基本相态。这些宏观的状态是由大量分子聚集而成,物质所取相态随其所处外界条件(如温度、压力等)而变化。同一物质在不同的外界条件下,可处于不同的聚集状态,相同外界条件下,不同的物质可处于不同的聚集状态。从微观角度看,物质分子的热运动和分子间的相互作用力决定物质的聚集状态。在通常情况下,由于分子间的作用力使分子聚集在一起,并较规则地有序排列。当温度升高到一定程度,由于热运动的作用将会破坏原来的有序排列,从而使物质的宏观状态发生突变,即从一种聚集状态变化到另一种聚集状态。对于气态的物质,如果继续升高温度,外界所提供的能量足以破坏气体分子中的原子核和电子的结合,气体就电离成自由电子和正离子组成的电离气体,即等离子体(plasma)。等离子体态是被 20 世纪中期科学家确认的物质第四态。1995 年,科学家把具有很多特异性能的超高密度的波色——爱因斯坦凝聚态叫做物质的第五态,2004 年又有科学家宣布创造物质的第六种形态——费米子凝聚态。

物质三态中气体的性质最简单,气体像一群无规律混乱运动的粒子,不断地彼此相互碰撞和冲击容器的器壁。气体的压力是粒子不停地撞击器壁的结果。气体没有固定的形态,任何气体总要充满它所占有的容器。通常情况下气体的密度比液体和固体小得多,分子间距离大,相互引力小,其运动规律比较简单。在物理化学领域内最早的经验定律就是从气体研究开始的。研究气体的方法以及所得出的结论有许多对于物质的其他形态如液体、固体、溶液也可应用,所以研究气体无论从理论还是从应用的观点都是极其重要的。

本章研究物质最简单的形式——气体,了解怎样从实验导出“理想气体”的概念和理想气体方程式,怎样将这些概念简明地推广到气体混合物中去,了解理想气体仅仅适用于低压下的真实气体,如何得到描述实际气体性质的方程式,以及介绍一些研究实际气体的简便方法。

通常可以用数量(物质的量 n 或质量 m)、压力 p 、体积 V 和温度 T 这四个宏观物理量来描述气体的状态。

1. 物质的量

物质的质量 m 除以物质的摩尔质量 M ,单位为摩尔(mol),即

$$n = \frac{m}{M}$$

2. 压力

垂直作用于单位面积上的力。单位为帕斯卡(Pa)。每平方米面积上受到 1 牛顿(N)垂直作用的力为 1 Pa,故 $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$,为使用方便,常用千帕(kPa)或兆帕(MPa)表示, $1 \text{ kPa} = 10^3 \text{ Pa}$, $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$ 。规定 100 kPa 为标准压力,用 $p^\ominus$ 表示, $1 p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 。

3. 温度

热力学温度以水的三相点温度(273.16 K)的 $1/273.16$ 作为温度的单位,称为开尔文

(Kelvin),以符号 K(开)表示。热力学温度 T 与摄氏温度 t 的关系:

$$T/\text{K} = t/^{\circ}\text{C} + 273.15 \approx t/^{\circ}\text{C} + 273$$

4. 体积

体积的单位为立方米(m^3)。我国仍允许使用与 SI 单位并用的体积单位升(L), $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ 。

气体的基本特性可以表述为:气体的状态既随压力而变,也随温度而变,且与它们的量有关。许多气体还具有特殊的气味,这种气味与分子附着于鼻膜的感受体有关。这些性质都取决于分子的结构(如集合形状、孤电子对和氢键的存在)。

本章仅讨论气体的物理性质。以下先介绍低压气体的几个经验规律,然后讨论实际气体的方程及其简单应用。

§ 1.1 低压气体的几个经验规律

一、波义耳定律(Boyle's law)

1662 年波义耳最早研究了定温下气体的体积与压力的关系。他测量了某种气体样品在各种不同压力下的体积,注意到压力越大体积越小,认为在低压范围内,温度一定时,对于定量的气体,其体积与其压力成反比,即

$$V \propto \frac{1}{p} \quad (1.1)$$

另一种等价的说法,温度和质量恒定时:

$$pV = C \text{ (常数)} \quad (1.2)$$

式中: C 是与温度及气体的量有关的常数。对于大多数气体只是在低压(或中等压力)下能服从这条定律,压力愈高,偏差愈大。如图 1.1 所示,在 p - V 图上可用等温线(isotherm)表示,图中每一个温度都可以画出一条曲线。

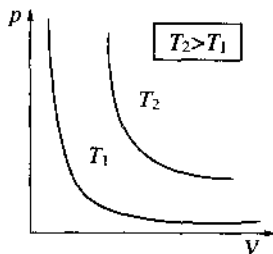


图 1.1 温度不变时 p 与 V 的关系示意图

二、查理-盖·吕萨克定律(Charles-Gay-Lussac's law)

1787 年法国物理学家查理(J. Charles), 1802 年法国化学家和物理学家盖·吕萨克(Gay-Lussac)研究了在恒压下气体的体积与温度的关系。通过实验得到了一条经验规律:“在定压下,温度每升高 1°C , 定量气体的体积增加它在零摄氏度时体积的 $1/273.15$ ”, 用公式表示为:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right) = V_0 \frac{(273.15 + t)}{273.15} \quad (1.3)$$

式中: V_0 是定量气体在 0°C 时的体积; t 为气体的摄氏温度(Celsius temperature)。此即为查理-盖·吕萨克定律。

实验发现当一定量的任何气体的体积对温度作图, 并外推至 $V=0$ 时都落在同一个温度上, 该温度是 -273.15°C 。由此联想到一个自然的绝对温度为零的温度, 此点定为 $T=0$ 。

如令 $T = 273.15 + t$, 则 T 称为热力学温度 (thermodynamic temperature), 单位为开尔文 (Kelvin), 符号为 K, 0°C 的热力学温度 $T_0 = 273.15\text{ K}$ 。因此上式可写成:

$$V = V_0 \frac{T}{T_0} \quad (1.4)$$

一旦选用开尔文温标表示温度, 查理-盖·吕萨克定律就可写成:

$$V \propto T \quad (1.5)$$

或

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1.6)$$

即: 当压力一定时, 定量气体的体积与热力学温度成正比。根据(1.5)式, 可用等压线 (isopiestic line) 来表示查理-盖·吕萨克定律, 如图 1.2 所示。图中每条直线都为实验测得的等压线。

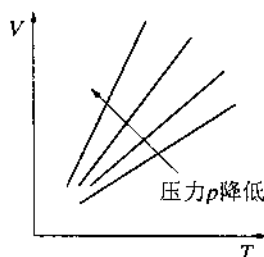


图 1.2 压力不变时气体的 V 与 T 关系示意图

三、阿伏伽德罗定律 (Avogadro's law)

1811 年意大利化学家阿伏伽德罗提出“在相同的温度和压力下, 相同体积的不同气体均含有相同数目的分子数”的假说, 直到半个世纪后, 才被许多化学家的实验证实并公认为一条定律。这条定律明确地把不同气体的共性联系起来, 不论何种气体, 只要在同温同压下, 在相同体积中所含有的分子数是相等的。若气体物质的量是 n , 它的摩尔体积是 V_m , 则气体的体积为:

$$V = nV_m$$

分子数增加, 体积也相应地增加。可表示为:

$$V \propto n \quad (1.7)$$

物质的每摩尔的粒子数, 称为阿伏伽德罗常数 (Avogadro's constant)。其数值为:

$$L_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

§ 1.2 理想气体的状态方程式

由上节经验定律可知, Boyle 定律和 Gay-Lussac 定律只能在 p 、 V 、 T 三项中有一项是固定的情形下才能应用。19 世纪就有人把上述两条定律合并得到了一个统一公式, 其过程如下:

设有 1 mol 气体, 初始状态为 (p_1, V_1, T_1) , 在恒温条件下压缩到压力为 p_2 , 该气体的状态变为终了状态 (p_2, V_2', T_1) 。然后保持压力不变, 改变温度到 T_2 , 则气体的状态又将变化到 (p_2, V_2, T_2) 。在这两个过程中, 第一步是恒温下加压, 可以用波义耳公式:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2'$$

第二步是恒压下变温, 可以用盖·吕萨克定律:

$$\frac{V_2'}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

合并这两个公式, 可得:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2' = p_2 \frac{V_2}{T_2} T_1$$

即

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1.8)$$

由于初始状态和最终状态都是任意指定的,所以有:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_3 V_3}{T_3} = \dots = \frac{p_i V_i}{T_i} = \text{常数}(R) \quad (1.9)$$

R 为气体常数,其公式可写成:

$$pV_m = RT \quad (1.10)$$

若气体的物质的量是 n 摩尔, $V_m = V/n$, 则

$$pV = nRT \quad (1.11)$$

这就是理想气体状态方程式。系数 R 对每种气体都有相同的数值,称为摩尔气体常数(mole gas constant)。理想气体状态方程是建立在低压下实验的基础上,所以其适用于低压下气体的行为。

若分子的量用分子数 N 表示,则 $N = nL_A$, 令 $R/L_A = k$, 则(1.11)式可写成:

$$pV = NkT \quad (1.12)$$

k 为玻兹曼常数(Boltzmann constant),玻兹曼常数 $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

对某些气体,由 $R = \frac{pV}{nT}$ 求出 R 值后,便可普遍采用。如 0.2 g 氢在 0 °C 时密闭于 1 dm³ 的容器中可测知其压力为 227 kPa, 因此:

$$\begin{aligned} R &= \frac{2.27 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \times 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{0.1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

严格而言,公式(1.11)只是在 $p \rightarrow 0$ 时成立,故精确的 R 值应为 $R = \left(\frac{pV}{nT} \right)_{p \rightarrow 0}$, 在实验中常采用外推法求得 $(pV_m)_{T, p \rightarrow 0}$ 值,从而求得精确的 R 值。

在旧制中,压力的单位用大气压(atm, 1 atm = 760 mmHg), R 值还可表示为:

$$R = 0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 82.06 \text{ mL} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

式(1.11)只对较高温度和低压下的气体适用。温度越高,压力越低,气体的行为就越符合式(1.11);反之,温度越低,压力越大,气体的行为就越偏离式(1.11)。该式是各种气体在压力趋于零的极限状态下的表现,是一种理想的状态,因此称之为理想气体状态方程。我们也可以将在任何条件下 n 、 p 、 V 和 T 的关系符合理想气体状态方程的气体称为理想气体。

在通常情况下,大多数气体在常温常压下可以看作理想气体,但也有些气体偏差较大,一般规律是:难液化的气体,即沸点较低的气体(如 H_2 、 He 、 Ar 等),符合理想气体状态方程的温度和压力范围较宽;而容易液化的气体,即沸点较高的气体(如 CO_2 、 NH_3 、 SO_2 等),符合理想气体状态方程的温度和压力范围就窄。

用理想气体状态方程描述气体行为时,实际上是将气体分子看作无体积的质点,分子之间无相互作用力,因此当压力增大时整个气体的体积都可以成比例地压缩。实际气体只有分子之间的自由空间可以被压缩,分子间存在相互作用,不能随压力增大而按比例地压缩,

所以实际气体的行为偏离理想行为。难液化的气体与易液化的气体相比,前者分子间吸引力较弱,在一定压力下可以忽略分子间的作用力,从而更符合理想气体状态方程。

§ 1.3 混合理想气体定律

一、道尔顿分压定律(Dalton's law of partial pressure)

在化学中我们时常要接触到气体混合物(大气本身就是混合物)。道尔顿(Dalton)的研究认为,任何一种气体都不受其他气体存在的影响,即:气体混合物中的每一种气体所施加的压力与其在同一温度下单独占有这个容器时所施加的压力相同。各个气体所施的压力称为它们的分压力。

道尔顿由实验得出几种互不反应的气体混合时,气体的总压力 $p_{\text{总}}$ 和每种气体单独存在于相同体积的容器内的分压力 p_i 有如下的关系:

$$p_{\text{总}} = \sum p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i \quad (1.13)$$

上式为道尔顿分压定律(law of partial pressure)。

当各组分的气体服从理想气体的行为时,则理想气体状态方程式对于混合气体也适用。则:

$$p_{\text{总}} = \sum p_i = \frac{\sum n_i RT}{V} \quad (1.14)$$

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad (1.15)$$

式中: x_i 为 i 组分的摩尔分数。

二、阿玛格分体积定律(Amagat's law of partial volume)

同样,阿玛格从实验总结了分体积定律,所谓某组分的分体积是指某组分单独存在具有混合气体相同温度、压力时所占有的体积。混合气体的总体积等于分体积之和。即:

$$V_{\text{总}} = \sum V_i = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots + V_i \quad (1.16)$$

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = x_i \quad (1.17)$$

该式表明,在等温和等压条件下,混合气体中某一气体的的摩尔分数可以用该气体的体积分数表示。

§ 1.4 实际气体行为和对理想气体状态方程式的修正

实际气体只有在低压下才近似地服从理想气体状态方程式。通常在压力不太高时, $\frac{pV_m}{RT}$ 的值小于 1,而在较高压力下它的值就大于 1。其原因就是分子之间存在相互作用力,以及分子本身占有一定的体积。若气体服从理想气体状态方程式,则 pV_m 实验值和 RT 值

相等($\frac{pV_m}{RT}=1$),而实际气体的 pV_m 实验值往往和 RT 值不等,因此,可以用压缩因子 Z 来衡量实际气体和理想气体的偏差。

$$Z = \frac{pV_m}{nRT} \quad (1.18)$$

对于理想气体, $Z = 1$; 而对于实际气体, 往往 $Z \neq 1$, Z 的大小与 1 的差值表示实际气体与理想气体的偏差。图 1.3 列举了几种气体在一定温度时 pV_m 随压力变化的关系。一般有两种类型: 第一种是压缩因子 Z 始终随着压力的增加而增大, 如 H_2 ; 第二种是压缩因子 Z 在低压时先随压力的增加而变小, 当达到一最低点后, 开始转折, 随着压力的增加而增大, 如 CO_2 、 CH_4 等。

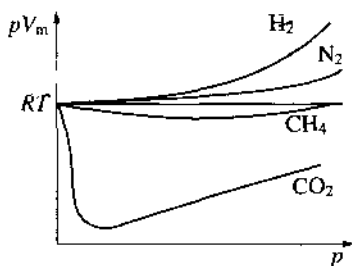


图 1.3 几种实际气体的 $pV_m \sim p$ 等温线

事实上, 对于同一种气体, 以上两种情况都可能发生。温度较高时, H_2 的 $pV_m \sim p$ 曲线属第一种类型; 而当温度较低接近 H_2 的液化温度时, 它的 $pV_m \sim p$ 曲线就属于第二种类型。由此可见, 压缩因子随气体的压力和温度变化。

一、范德华方程式

为了描述实际气体的情况, 已提出了许多种气体状态方程式, 其中有的在理想气体状态方程式的基础上引入理论校正项, 有的引入经验校正项。至今已经提出 200 多种非理想气体的状态方程。在此仅介绍最有名的范德华方程式。

理想气体分子运动理论的基本假设中忽略了气体本身所占有的体积和分子间引力, 这对于低压下气体密度小, 分子间距大时是切合实际的, 而当气体压力较大时就得考虑这两个因素。1873 年范德华(van der Waals)从这两个方面对理想气体进行了修正。范德华认为气体活动的空间应该扣除容器体积中气体分子本身占有的体积, 对于 1 mol 气体, 这部分体积为 b , 可证明其数值约为 1 mol 气体分子体积的 4 倍, $b = 4L_A \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$ 。常压下当温度远高于气体的液化温度, 分子间距大, 引力不显著, 可以忽略不计。当温度接近气体的液化温度, 分子间距缩短, 相互引力逐渐增大。对于处于气体内部的分子, 受到邻近分子引力的合力为零, 而当分子靠近器壁碰撞时, 引力合力垂直于器壁而朝向气体内部, 称之为“内压力”。内压力 $= a \left(\frac{n}{V} \right)^2$, 内压力的存在使实际气体施于器壁的压力比根据理想气体状态方程式计算时要小。考虑这两个因素后, 范德华方程描述如下:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1.19)$$

对于 1 mol 气体, 则有

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1.20)$$

式(1.19)和式(1.20)就是范德华方程式。其中 a 和 b 为范德华常数, 是物质的特殊常数。常见气体的范德华常数 a 和 b 的数值列入表 1-1。

表 1.1 一些常见气体的范德华常数

气体	a ($\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$)	b ($10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	气体	a ($\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$)	b ($10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Ar	0.135 3	0.32	NO	0.146	0.289
Cl ₂	0.634 3	0.542	NH ₃	0.424 6	0.372
H ₂	0.024 53	0.265 1	H ₂ S	0.451 4	0.437 9
N ₂	0.137 0	0.387	CO	0.147 2	0.394 8
O ₂	0.138 2	0.318 6	CO ₂	0.365 8	0.428 6
H ₂ O	0.553 2	0.305	CH ₄	0.230 2	0.430

摘自《CRC Handbook of physics and Chemistry》, 78th ed., 1997—1998, pp. 6 -44

二、气体的液化和临界状态

实验证实,无论哪种气体都可以用降温的办法使之液化。1869年安德鲁斯(Andrews T)进行了大量实验,得出 CO₂ 液化过程中压力、温度和体积变化的关系如图 1.4。

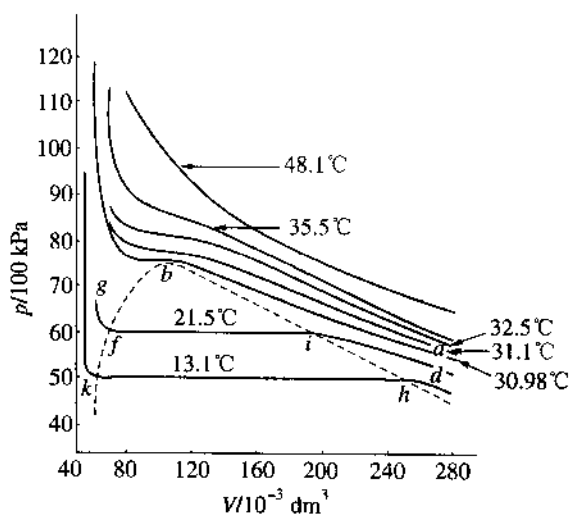


图 1.4 CO₂ 的 $p \sim V_m$ 等温线

图中每根曲线是一定温度下二氧化碳体积随压力的变化关系,为 $p \sim V_m$ 等温线。从图中可以看出,在较高的温度下,等温线是平滑的曲线,温度越高越接近于等轴双曲线。而温度低于 30.98°C,等温线的中部出现一段与横坐标平行的水平线段。如 13.1°C 等温线,当压力很低时,d 点的 CO₂ 为气体状态,压力增加,体积逐渐变小,直至到 h 点,气体开始液化,此时气液两相平衡共存,体积缩小,而压力不变,直至气体全部液化时,系统处于 k 点,继续加压,体积变化很小。hk 段为 13.1°C 下系统的气液两相平衡区。温度越高,气液两相平衡区域越小,当温度到 30.98°C 时收缩为一点(如图中 b 点),此点气体的压力为 7.386 MPa。处于这种状态下,二氧化碳的气液两相的密度相等,物质呈乳浊状,无法区别气液两相。当温度高于 30.98°C 时,无论加多大的压力也无法使二氧化碳液化,30.98°C 称为 CO₂ 的临界

温度。

实验证明,其他气体液化过程的规律与二氧化碳相同。能使气体液化的最高温度称为临界温度(critical temperature)(T_c),高于临界温度,物质仅能以气态存在。在临界温度下为使气体液化所需施加的最小压力称为临界压力(critical pressure)(p_c)。1 mol 物质在临界温度和临界压力下所占的体积称为临界体积(critical volume)(V_c)。而由临界温度 T_c 和临界压力 p_c 所决定的状态(如图 1.4 中的 b 点)称为临界状态(critical state)或临界点(critical point)。

我们常说的“气体”,一般表示在临界温度以上的气态物质,而“蒸汽”则表示在临界温度以下的物质,因为“蒸汽”意味着有凝聚相存在。

表 1.2 一些物质的临界参数

物质	T_c (K)	P_c (MPa)	V_c (cm ³ ·mol ⁻¹)
Cl ₂	416.9	7.991	123
Br ₂	144.13	5.172	66
I ₂	32.97	1.293	65
NO	180	6.48	58
N ₂	126.21	3.39	90
O ₂	154.59	5.047	73
CH ₄	190.56	4.599	98.60
CO	132.91	3.499	93
NH ₃	405.5	11.35	72
H ₂ O	647.14	22.06	56

摘自《CRC Handbook of Physics and Chemistry》,78th ed. 197--1998, pp. 6—52

将临界参数和范德华方程式联系起来,可由临界温度和临界压力实验数据计算气体的范德华常数 a 和 b ; 同样也可以从 a 和 b 的数值计算实验上不易测定的临界摩尔体积($V_{c,m}$)。

对于 $p \sim V$ 图上的临界点(图 1.4 中 c 点),是曲线的拐点,在数学上有 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$,再将范德华方程改写成 $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$,求一阶微分和二阶微分,即:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_{c,m} - b)^2} + \frac{2a}{V_{c,m}^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 2\frac{RT_c}{(V_{c,m} - b)^3} - \frac{6a}{V_{c,m}^4} = 0$$

加上

$$\left(p_c + \frac{a}{V_{c,m}^2}\right)(V_{c,m} - b) = RT_c$$

看作关于 $V_{c,m}$ 、 T_c 、 p_c 的三元方程组,则解得:

$$V_{c,m} = 3b \quad (1.21)$$