

829182

343

0085



庄公惠 李竞庆 主编



# 物理化学学习辅导

中央广播电视大学出版社



# 物理化学学习辅导

庄公惠 李竞庆 主编

中央广播电视大学出版社

**物理化学学习辅导**

庄公惠 李竞庆 主编

中央广播电视大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 17.5 千字 438

1987年6月第1版 1987年10月第1次印刷

印数 1—14,000

定价: 3.10元

ISBN 7-304-00027-9/O·6

## 说 明

根据中央广播电视大学物理化学教学大纲的要求，在借用教材——天津大学物化教研室编《物理化学》第二版的基础上，编写了这本辅导材料。各章辅导材料均分成五部分：目的要求；内容提要；典型例题、习题解题分析；习题；自我检查题。其中“目的要求”反映了大纲的要求；“内容提要”则与电视教学的主要内容一致；“典型例题、习题解题分析”主要取材于借用教材中各章的习题，并补充了必要的例题，以帮助读者通过自学掌握解题所需的概念和思路；“习题”指出各章需要完成的作业，包括借用教材中各章的习题及少量补充题，并对一些较难的习题作了提示；“自我检查题”包括选择题、填空题和计算题，以帮助读者自行检查各章学习掌握的情况。

本书包括绪论、气体、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、溶液及相平衡、电化学、表面现象、化学动力学及胶体化学等九章。由天津大学庄公惠、李竞庆、鲍裕、胡文华、李文斌、崔志娉、谭逸玲及原中央电大杨太清和中央电大赵莉等参与编写。各章“内容提要”由庄公惠(第一至五章)、李竞庆(第六、八章)、杨太清(第七、九章)执笔；“典型例题、习题解题分析”和“自我检查题”由李文斌(第四至六章)、崔志娉(第七至九章)、赵莉(第一至三章)执笔。

本书是在1985年编写的基础上，对各章的某些部分又进行修改后完成的。由于编者水平错误与缺点在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

# 目 录

|                       |      |
|-----------------------|------|
| 前 论                   | (1)  |
| 第一章 气体                | (3)  |
| I. 目的要求               | (3)  |
| II. 内容提要              | (3)  |
| § 1-1 理想气体状态方程        | (4)  |
| § 1-2 分压定律及分体积定律      | (5)  |
| § 1-3 真实气体及范德华方程      | (6)  |
| § 1-4 真实气体的液化及临界点     | (9)  |
| § 1-5 压缩因子图           | (10) |
| III. 典型例题、习题解题分析      | (13) |
| IV. 习题                | (17) |
| V. 自我检查题              | (18) |
| 第二章 热力学第一定律           | (19) |
| I. 目的要求               | (19) |
| II. 内容提要              | (19) |
| § 2-1 基本概念及术语         | (20) |
| § 2-2 热力学第一定律         | (22) |
| § 2-3 恒容热、恒压热及焓       | (23) |
| § 2-4 热容              | (24) |
| § 2-5 相变热             | (26) |
| § 2-6 溶解热(整节删)        | (27) |
| § 2-7 化学反应热           | (27) |
| § 2-8 可逆过程与可逆体积功      | (32) |
| § 2-9 焦耳-汤姆生效应简介      | (35) |
| III. 典型例题、习题解题分析      | (36) |
| IV. 习题                | (43) |
| V. 自我检查题              | (45) |
| 第三章 热力学第二定律           | (48) |
| I. 目的要求               | (48) |
| II. 内容提要              | (48) |
| § 3-1 热力学第二定律         | (49) |
| § 3-2 熵               | (51) |
| § 3-3 熵差的计算           | (53) |
| § 3-4 热力学第三定律         | (56) |
| § 3-5 自由能与自由焓         | (60) |
| § 3-6 热力学基本方程及麦克斯韦关系式 | (62) |
| § 3-7 偏摩尔量及化学位        | (64) |

|                              |              |
|------------------------------|--------------|
| III. 典型例题、习题解题分析             | (67)         |
| IV. 习题                       | (76)         |
| V. 自我检查题                     | (77)         |
| <b>第四章 化学平衡</b>              | <b>(79)</b>  |
| I. 目的要求                      | (79)         |
| II. 内容提要                     | (79)         |
| § 4-1 化学反应的平衡条件              | (80)         |
| § 4-2 理想气体化学反应的等温方程式         | (82)         |
| § 4-3 理想气体化学反应的平衡常数          | (83)         |
| § 4-4 含纯物质凝聚相的多相反应的化学平衡      | (85)         |
| § 4-5 平衡常数与平衡组成的计算           | (85)         |
| § 4-6 标准反应自由焓的计算             | (86)         |
| § 4-7 温度对平衡常数的影响——化学反应的等压方程式 | (87)         |
| § 4-8 各种因素对化学平衡的影响           | (89)         |
| § 4-9 同时反应平衡组成的计算            | (90)         |
| § 4-10 真实气体反应的化学平衡           | (90)         |
| III. 典型例题、习题解题分析             | (92)         |
| IV. 习题                       | (98)         |
| V. 自我检查题                     | (99)         |
| <b>第五章 溶液及相平衡</b>            | <b>(101)</b> |
| I. 目的要求                      | (101)        |
| II. 内容提要                     | (101)        |
| § 5-1 纯物质的饱和蒸气压              | (102)        |
| § 5-2 单组份物系的相平衡              | (103)        |
| § 5-3 拉乌尔定律及亨利定律             | (105)        |
| § 5-4 稀溶液中溶剂与溶质的化学位          | (106)        |
| § 5-5 稀溶液的依数性                | (107)        |
| § 5-6 理想溶液及非理想溶液             | (109)        |
| § 5-7 非理想溶液中各组分的化学位及活度       | (110)        |
| § 5-8 相律                     | (112)        |
| § 5-9 二组份液相完全互溶物系的气-液平衡相图    | (114)        |
| § 5-10 二组份液态部分互溶物系           | (117)        |
| § 5-11 二组份物系的液-固平衡相图         | (118)        |
| § 5-12 分配定律                  | (120)        |
| III. 典型例题、习题解题分析             | (121)        |
| IV. 习题                       | (126)        |
| V. 自我检查题                     | (127)        |
| <b>第六章 电化学</b>               | <b>(130)</b> |
| I. 目的要求                      | (130)        |
| II. 内容提要                     | (130)        |
| (一) 电解质溶液                    | (131)        |

|            |                 |       |
|------------|-----------------|-------|
| § 6-1      | 电解质溶液的导电机理      | (131) |
| § 6-2      | 法拉第定律           | (132) |
| § 6-3      | 离子的迁移数          | (132) |
| § 6-4      | 电导、电导率和摩尔电导率    | (135) |
| § 6-5      | 离子独立运动定律        | (137) |
| § 6-6      | 摩尔电导与离子淌度(整节删)  | (138) |
| § 6-7      | 电导测定的应用         | (138) |
| § 6-8      | 电解质的平均活度和平均活度系数 | (139) |
| § 6-9      | 德拜-尤格尔极限公式      | (142) |
| (二)        | 原电池             | (143) |
| § 6-10     | 可逆电池            | (143) |
| § 6-11     | 原电池热力学          | (144) |
| § 6-12     | 原电池的基本方程——能斯特方程 | (146) |
| § 6-13     | 电极电位和电池电动势      | (147) |
| § 6-14     | 电极的种类           | (151) |
| § 6-15     | 浓差电池            | (154) |
| § 6-16     | 韦思顿标准电池         | (155) |
| § 6-17     | 液体接界电位          | (155) |
| § 6-18     | 电池电动势的测定及其应用    | (156) |
| (三)        | 电解与极化作用         | (157) |
| § 6-19     | 电解现象            | (157) |
| § 6-20     | 极化作用            | (158) |
| § 6-21     | 电解时的电极反应        | (160) |
| III.       | 典型例题、习题解题分析     | (160) |
| IV.        | 习题              | (167) |
| V.         | 自我检查题           | (168) |
| <b>第七章</b> | <b>表面现象</b>     | (170) |
| I.         | 目的要求            | (170) |
| II.        | 内容提要            | (170) |
| § 7-1      | 表面自由焓和表面张力      | (171) |
| § 7-2      | 润湿与铺展           | (174) |
| § 7-3      | 弯曲液面的附加压力与毛细现象  | (176) |
| § 7-4      | 亚稳状态和新相的生成      | (178) |
| § 7-5      | 固体表面上的吸附作用      | (179) |
| § 7-6      | 等温吸附            | (180) |
| § 7-7      | 溶液表面的吸附现象       | (184) |
| III.       | 典型例题、习题解题分析     | (186) |
| IV.        | 习题              | (190) |
| V.         | 自我检查题           | (191) |
| <b>第八章</b> | <b>化学动力学</b>    | (192) |
| I.         | 目的要求            | (192) |
| II.        | 内容提要            | (192) |

|                        |       |
|------------------------|-------|
| § 8-1 化学反应的速率          | (193) |
| § 8-2 化学反应速率方程         | (194) |
| § 8-3 速率方程的积分形式        | (197) |
| § 8-4 速率方程的确定          | (203) |
| § 8-5 温度对反应速率的影响       | (205) |
| § 8-6 典型复杂反应           | (209) |
| § 8-7 复杂反应速率的近似处理法     | (213) |
| § 8-8 连锁反应             | (215) |
| § 8-9 气体反应的碰撞理论        | (218) |
| * § 8-10 单分子反应的碰撞理论    | (220) |
| § 8-11 过渡状态理论          | (221) |
| § 8-12 溶液中的反应(本节内容自学)  | (225) |
| § 8-13 催化作用的通性(本节内容自学) | (227) |
| * § 8-14 单相催化反应        | (228) |
| § 8-15 多相催化反应(本节内容自学)  | (230) |
| III. 典型例题、习题解题分析       | (232) |
| IV. 习题                 | (246) |
| V. 自我检查题               | (246) |
| <b>第九章 胶体化学</b>        | (249) |
| I. 目的要求                | (249) |
| II. 内容提要               | (249) |
| * § 9-1 胶体物系的制备与净化     | (252) |
| § 9-2 胶体物系的基本性质        | (252) |
| § 9-3 憎液溶胶的胶团结构        | (260) |
| § 9-4 憎液溶胶的稳定与聚沉       | (261) |
| III. 典型例题、习题解题分析       | (266) |
| IV. 习题                 | (268) |
| V. 自我检查题               | (268) |
| <b>附录 I 习题总表</b>       | (270) |
| <b>附录 II 自我检查题答案</b>   | (271) |



## 绪 论

(大纲规定学时数: 0.5)

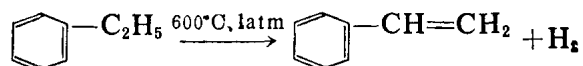
物理化学是化工系及轻工等与化工有关各系的一门重要基础课。为了对这门课程有一概括的了解,绪论中打算简单介绍一下物理化学的主要内容,学习物化的意义及学习中需要注意的几个问题。

### 1. 物化课程的主要内容

物理化学的内容是随着科学的发展而不断补充、不断更新的,总的说来有宏观及微观两个方面。宏观方面主要涉及化学变化与物理变化的一些普遍规律,微观方面则着重研究粒子的结构及相互间的作用。经典的物化以前者为主,在近代的物化中后者所占比重逐渐增加,人们企图从研究粒子的微观性质出发来认识及推断它们表现出来的宏观行为。

针对电大同学的需要及大纲的安排,我们的课程主要是宏观方面的内容。<sup>①</sup>所谓化学变化与物理变化的一些普遍规律主要是什么?这可通过一个具体的例子来介绍。

一个典型的化工生产总是既有化学反应,又包括一些物理变化。例如,用液体乙苯作原料生产苯乙烯,其生产过程中包括下述条件下进行的气相吸热脱氢反应:



在反应进行之前,还有液体乙苯气化成气体,并进而与水蒸气以1:9的分子比相混合,升温到指定条件等过程。在反应进行后,由反应器出口将得到高温的混合气体,其中含不参加反应的水蒸气、未反应完的乙苯(乙苯大体转化65%左右)、产物苯乙烯及氢。该混合气体通过冷却、冷凝,可分离出液体水(与乙苯、苯乙烯不互溶)、乙苯与苯乙烯的溶液及不冷凝的氢气。最后还得通过精馏提纯把乙苯、苯乙烯溶液分离出合乎纯度要求的苯乙烯产品及回收未反应的原料乙苯。反应进行前后的这些过程都是升、降温,气化,冷凝等物理变化。在研究这些化学变化与物理变化时,大体有两类问题是必然涉及的,即平衡及速率。<sup>②</sup>实际上这就是化学变化与物理变化中最带有普遍性的问题。

#### (1) 平衡

由于化学反应吸热,即使预热到600°C的原料气也会随着反应进行逐渐降温。要维持反应条件必须供给热量,也就是要维持热平衡。这是平衡问题的一个方面,推而广之就是说要研究过程的能量平衡。化学变化有这类问题,物理变化也相同。乙苯气化要吸热,反应后混合气体冷却、冷凝要放热,要维持这些过程在指定条件下进行也必须研究能量的平衡。

另外,如果设想反应器中乙苯能几乎100%反应成苯乙烯,则生产过程又可简化掉乙苯、苯乙烯的精馏分离。事实上因化学平衡的限制,上述反应条件下乙苯平衡转化率仅为76%。物理变化也存在着平衡限制,只不过以另一种形式表现出来,如一定温度下有一定的饱和蒸气压等等。

此外,我们还关心条件变化时对这些平衡的影响,例如水蒸气存在对反应热及乙苯的平衡

<sup>①</sup> 本辅导材料中个别内容标以\*者,已超出大纲内容,不作为基本要求。

<sup>②</sup> 过去的书刊多数称反应速度,现按我国国家标准称反应速率,故教材中的速度应改为速率。

转化率有什么影响?温度、压力改变又将如何?这也将决定如何从平衡的角度来探索合理的工艺条件。

## (2) 速率

各种变化的速率是又一个带有普遍意义的问题。若某变化的速率过慢,必将失去利用的经济价值;速率过快有时也会造成破坏性的后果,如爆炸。什么因素影响速率?速率如何定量表达?这关系到从速率的角度确定合理的反应条件以及设备容器的设计,所以速率问题也是物化中给予充分重视的一个普遍性问题。

除了上述两方面的问题之外,物化中还包括有宏观量物系的一些  $pVT$  性质、电化学过程的特殊规律等等,在此就不再一一列举了。

## 2. 学习物化的意义

既然物化的内容涉及到化工过程中的一些普遍规律,则学习物化的意义是不言而喻的。在大学的学习阶段,物化的内容为后继课程如化工原理及专业课中要学习的问题奠定了必要的理论基础;对今后的工作来说,物化内容是认识一个具体化工生产过程及开发一个过程所必不可少的知识。

## 3. 学习物化要注意的几个问题

因物化涉及的是化工过程的一些普遍规律,从某种意义上说就比较抽象。又因为学习物化是为了指导对具体过程的认识和开发,各具体过程条件又千变万化,所以使用时又显得比较灵活。因此,提出以下几点意见供学习物化时参考:

(1) 要注意各物理量定义的准确性,要反复体会各定义建立的条件,这直接影响到在各种各样具体条件下能否正确使用这些定义来解决问题。

(2) 物化是运用数学较多的一门化学课。在我们涉及的范围内还只是一般微积分、偏导数等等。如果把这些数学分析、推导当作纯数学来对待而脱离了各数学过程的物理意义,可能一看就会,而用起来常常出错。故必须理解数学分析、推导中包含的物理意义。

(3) 物化内容的逻辑性很强,内容前后联系密切。因此,学习中千万不要积累问题,有疑问应及时用答疑、讨论、查阅有关书籍等方法解决。

(4) 尽管物化理论性较强,但物化仍是一门实践性的学科,所以要重视各实践性的环节。实验当然是一个重要的实践环节,通过实验来掌握方法,观察现象,加深对理论的理解,培养自己动手的能力。另外,在学习期间,完成习题、上习题课及讨论课,在一定意义上也是带有实践性的环节,用来训练同学们运用理论的能力。通过运用来加深认识,所以在学习过程中也应给以充分重视。不要以做对习题答数为满足,而要训练自己的思路,能阐明每一步骤的根据及道理,更要训练自己运用理论来判别错误概念及方法的能力。

(5) 要注意自学。大学阶段尤其要注意培养自学能力。要学会看书,即从书上去理解问题,或带着问题去查书。自学能力的培养绝非朝夕之事,而在于长期积累。自学能力强否,其效果就不大一样。在我们的课程中,为了把难点、重点讲清楚,打算把有些大纲规定的内容定为自学,对这部分内容仍要留习题配合,仍是我们必须掌握的,请大家予以注意。

学习方法总是因人而异的,不可一概而论,仅提出以上几点供参考。

# 第一章 气 体

(大纲规定学时数:5)

## I. 目的要求

本章内容分成理想气体及真实气体两部分。理想气体部分是在复习有关先修课的基础上,以求从计算和概念两方面进一步提高。真实气体部分则着重于概念,仅对两个真实气体状态方程作些介绍,要求掌握用压缩因子图计算真实气体的  $pVT$  行为。本章内容的具体要求为:

1. 掌握理想气体状态方程的应用,懂得理想气体的微观模型及用外推法求取气体常数  $R$ ,并熟记  $R$  的数值与单位。
2. 掌握混合理想气体的分压定律及分体积定律。掌握组分  $i$  的压力分数  $p_i/p$ 、体积分数  $V_i/V$  与摩尔分数  $y_i$  间的关系。
3. 了解真实气体  $pVT$  行为对理想气体行为的偏差,了解范德华方程及校正项的意义。
4. 掌握饱和蒸气压的概念,物质在临界态的特性以及临界温度的意义。
5. 掌握压缩因子的定义,以及对比状态参数的计算。了解对应状态原理。
6. 学会使用压缩因子图,并根据  $pV = ZnRT$  求算真实气体的  $pVT$  数值。

## II. 内容提要

工业生产与科学试验的对象都是大量分子或原子的聚集体,通常有气、液、固三种聚集状态。本章介绍气体及其  $pVT$  行为。

### 1. 为何着重研究气体(参阅教材(上)第1页)

在同样温度、压力条件下,1mol 气体的体积一般比同样量的液、固体大得多,例如  $100^\circ\text{C}$ 、1atm 下水蒸气的体积大致是水体积的 1603 倍。因此,气体分子间距一般要比液、固体大得多,相应使气体分子间相互作用力较小。因此,气体的性质相对液、固体就简单得多,人们对其研究也就完善得多。在本课程后续内容中,气体无疑是一个讲授其它概念时最方便的物系。另外,气体也因其流动性能、混合性能等优越,而成为一些基本化工生产中最常遇到的一种聚集状态,故研究气体也具有明显的实际意义。

### 2. 为何要研究气体的 $pVT$ 行为

$p$ 、 $V$ 、 $T$  是任何物质最基本的物理性质,对混合物来说还有摩尔分数  $y_i$  等等。因为这些性质的物理意义非常明确,可以直接测定。又因各性质之间有相互依存关系,掌握了  $pVT$  的变化关系后,往往可推算出其它性质的变化。因此,研究  $pVT$  行为是进而研究其它行为的基础。

### 3. 状态方程

气体的量与其  $pVT$  数值间有一定的函数关系,称为状态方程。研究气体的  $pVT$  行为,主要是掌握这种函数关系。状态方程将作为定量计算其它物理量的一个重要基础。

## § 1-1 理想气体状态方程

### 1. 理想气体状态方程(参阅教材(上)第 2—3 页及 7—8 页)

理想气体状态方程的形式有  $pV = nRT$  及  $pV_m = RT$  两种。

(1) 方程是在无任何理论指导下,以三个实验定律(波义尔定律、盖·吕萨克定律及阿佛加德罗定律)为基础,进一步关联而得。这些结果均反映出气体的  $pVT$  行为与气体的种类无关。

(2) 建立上述定律的实验对象既有  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ ……等纯气体,也有空气等混合气体,故其结论对纯气体及混合气体均适用。

(3) 由于技术条件的限制,上世纪初完成这些定律所依靠的实验精度不高,实验压力较低。事实上,这些情况只近似反映低压气体的  $pVT$  行为。下表列出  $0^\circ\text{C}$ 、 $1\text{atm}$  下的一些实测结果及由此计算出的  $pV_m/T$  值:

| 气 体    | $p/\text{atm}$ | $T/\text{K}$ | $V_m/\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\frac{pV_m}{T}/\text{atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |
|--------|----------------|--------------|------------------------------------|--|
| $O_2$  | 1.00000        | 273.15       | 22.3939                            | 0.08198  |
| Ne     | 1.00000        | 273.15       | 22.4280                            | 0.08211  |
| $CO_2$ | 1.00000        | 273.15       | 22.2642                            | 0.08151  |

表中数据表明,所得  $pV_m/T$  值各异,且不等于通用气体常数  $R$ ,说明在同样条件下,不同气体不同程度地偏离  $pV_m = RT$  所表达的行为。

(4) 对各气体进行精确的系列测定,可知同一气体在不同条件下偏离  $pV_m = RT$  的程度也不相同。随着压力降低,气体的  $pVT$  行为就越接近于  $pV_m = RT$  的计算值,下表为  $CO_2$  在  $0^\circ\text{C}$ 、不同压力时的  $pV_m/T$  值:

| $p/\text{atm}$ | $T/\text{K}$ | $V_m/\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\frac{pV_m}{T}/\text{atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |
|----------------|--------------|------------------------------------|--|
| 0.66667        | 273.15       | 33.4722                            | 0.08169  |
| 0.50000        | 273.15       | 44.6794                            | 0.08179  |
| 0.33333        | 273.15       | 67.0962                            | 0.08188  |
| 0.25000        | 273.15       | 89.5100                            | 0.08197  |

(5) 把上述数据作  $p - \frac{pV_m}{T}$  曲线,并外推到  $p=0$ ,得  $pV_m/T = 0.08206 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。用此法处理不同气体的实验数据,所得结果相同。这种外推法说明了  $R$  值的来源,也表明在  $\lim_{p \rightarrow 0}$  条件下各种气体均符合理想气体状态方程  $pV_m = RT$  或  $pV = nRT$ 。

### 2. 理想气体模型(参阅教材(上)第 4 页及第 8—9 页)

(1)  $pV = nRT$  所反映的气体  $pVT$  行为称理想行为。

(2) 凡在任何压力条件下均服从  $pV = nRT$  的气体即理想气体,或者说  $pV = nRT$  是理想气体的数学模型。

(3) 在  $p \rightarrow 0$  的极限条件下,各气体均服从理想气体状态方程。在低压力下,  $pV = nRT$  可近似描述各气体的  $pVT$  行为。至于多大压力为低压?这问题无法从理论上回答,要视计算对象的性质和要求的精度而定。

(4) 分子运动论的发展证明, 在假设了气体分子是无体积的质点及分子间无任何相互作用力的前提下, 可导出  $pV = nRT$ 。所以理想气体也就是符合上述两个微观假设的气体模型。由此, 读者可以回答: “为什么在  $p \rightarrow 0$  的极限条件下, 各真实气体能具有相同的  $pVT$  行为”?

### 3. 理想气体状态方程的应用举例(参阅教材(上)第 4—7 页)

(1)  $pV = nRT$  一个方程关联了  $p, V, T, n$  四个变量, 只能在已知任意三个变量的前提下求解第四个变量。

(2) 在某些特定条件下改变气体的  $pVT$  性质, 则  $pV = nRT$  可还原成  $pV = \text{常数}$ 、 $V/T = \text{常数}$ ……以及  $p_1V_1/T_1 = p_2V_2/T_2$  等特殊形式。具体条件读者可自行推导、分析。

(3) 因  $n = m/M$ , 其中  $M$  为摩尔质量, 故由  $pV = nRT$  又可推导出理想气体密度等复合变量的计算式:  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$ 。

(4) 注意  $pV = nRT$  只是近似描述了低压气体的  $pVT$  行为。若想用它来确定某些物理量  $\rho, M$ ……等的准确值, 则应在低压下测定一系列的  $pVT$  数据, 用与求取  $R$  值类似的外推法在  $p=0$  时求解。

(5) 若  $pV = nRT$  用于混合理想气体, 则在气体不发生化学反应的前提下, 可得  $n = n_A + n_B + \dots$  的结论。式中 A、B、……等下标表示混合气体中各组分。按  $n = m/M$  的定义, 又可推得混合气体的平均摩尔质量  $\bar{M} = \sum y_i M_i$ 。式中  $y_i$  为组分  $i$  的摩尔分数。

## § 1-2 分压定律及分体积定律

对混合理想气体来说, 它们还服从两个重要的定律, 即分压定律及分体积定律。现分述如下:

### 1. 分压定律(参阅教材(上)第 9—11 页)

设有  $n_A$  摩尔理想气体 A 与  $n_B$  摩尔理想气体 B 混合, 形成温度  $T$ 、体积  $V$  的混合理想气体, 其压力为  $p$ 。若将  $n_A$  摩尔气体 A 与  $n_B$  摩尔气体 B 分别置于与混合气体相同体积  $V$  的容器中, 并且具有与混合气体相同的温度  $T$ , 它们的压力分别为  $p_A$  与  $p_B$ , 如下图所示:



我们就很容易理解分压力的定义与分压定律。

#### (1) 分压力的定义

混合气体中某组分  $i$  单独存在, 并具有与混合气体相同的温度与体积时, 所产生的压力即组分  $i$  的分压力  $p_i$ 。

按定义所述, 则上图右侧体积为  $V$  的容器中, 气体 A、B 单独存在时所具有的压力就分别是组分 A、B 的分压力  $p_A$  与  $p_B$ 。

#### (2) 分压定律

相对分压力而言, 混合气体的压力是其中各组分的质点碰撞器壁时对单位面积器壁施加垂直力的总和, 故称总压力。

分压定律表明: 混合气体总压力是各组分分压力之和。数学式为  $p = \sum p_i$ 。针对上图, 即

$$p = p_A + p_B。$$

### (3) 本质

因所涉及的气体均为理想气体,则由混合气体的  $T, V, n$  值可知

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

按照分压力的定义并结合理想气体状态方程,可得  $p_A = n_A \frac{RT}{V}$ ,  $p_B = n_B \frac{RT}{V}$ 。代入上式

可知,混合气体总压力  $p$  必为各组分分压力之和,即  $p = p_A + p_B$ 。

既然分压定律是混合理想气体的必然规律,所以它也能用来近似描述低压真实混合气体的行为。历史上,分压定律是由道尔顿对低压气体实验测定而获得,故常称为道尔顿分压定律。

### (4) 压力分数

混合气体中某组分  $i$  的分压力  $p_i$  与总压力  $p$  之比  $p_i/p$ , 称组分  $i$  的压力分数。

若所涉及的气体均为理想气体,则压力分数即等于该组分  $i$  的摩尔分数  $y_i$ 。因为

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i \frac{RT}{V}}{n \frac{RT}{V}} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

此规律当然能近似应用于低压的真实混合气体。

### (5) 分压概念的扩展

工业上分压的概念并不只限于在低压混合气体条件下使用。例如合成氨原料气中  $H_2:N_2 = 3:1$  (分子比),总压力为 300atm,则人们可以说  $H_2$  的分压力  $p_{H_2} = \frac{3}{3+1} \times 300 = 225\text{atm}$ 。同理,  $N_2$  的分压力  $p_{N_2} = 75\text{atm}$ 。某组分分压力更广泛的含义是直接压力分数  $p_i/p$  与摩尔分数  $y_i$  相等而获得,这时可理解分压力的含义不过是已知混合气体总压  $p$  的条件下,摩尔分数的另一种表示方法而已。由于混合物中各组分摩尔分数的总和为 1,故

$$\sum p_i = \sum y_i p = p(\sum y_i) = p$$

此式在形式上仍保留分压之和等于总压的结论,但是在理想气体状态方程不能适用的场合下,分压力  $p_i$  已完全失去道尔顿分压定律中分压含义了。如果气体能服从理想气体状态方程,则必然使  $p_i = y_i p$  定义中的分压力,与道尔顿分压定律中分压的定义完全相符。

## 2. 分体积定律(参阅教材(上)第 12—13 页)

阿马格分体积定律本质上也是混合理想气体的性质。请读者按以下四方面自行总结:(1)分体积定义;(2)分体积定律;(3)分体积定律的本质;(4)体积分数与摩尔分数等概念及计算式。

## § 1-3 真实气体及范德华方程

客观存在的气体均为真实气体,其  $pVT$  行为可由实验具体测定。

### 1. 真实气体的 $pVT$ 行为(参阅教材(上)第 13—14 页)

#### (1) 实验结果举例

教材第 14 页图 1-4 是在 273.15K 时  $N_2$ 、 $O_2$  及  $H_2$  的  $pV_m-p$  恒温线。因温度恒定时理想

气体的  $pV_m = RT = \text{常数}$ , 在图中应是一条纵坐标值为  $RT$  的水平线, 故由图中各实测恒温线的形状, 很容易判别各真实气体的  $pVT$  行为相对理想气体行为的偏差。

实验证明, 只要温度降到足够低, 各气体均会出现类似于  $O_2$  的情况:  $pV_m$  实测值随  $p$  增大先低于  $RT$ , 出现极值后再逐渐转变为大于  $RT$  值。

## (2) 对实验结果的分析

a. 在  $p \rightarrow 0$  时, 几种气体的  $pV_m$  均等于  $RT$ , 即符合理想行为。

b. 在同样温度与同样压力条件下, 不同气体偏离理想行为的程度各不相同, 反映出气体的不同结构对其  $pVT$  行为有影响。

c. 温度恒定时的不同压力条件下, 同一气体偏离理想行为的程度亦不相同。以  $O_2$  的恒温线为例, 低压时  $pV_m < RT$ , 表明该气体在所处  $T, p$  条件下的摩尔体积小于理想气体的摩尔体积, 即比理想气体易于压缩。较高压力下  $pV_m > RT$  则表明该真实气体较理想气体难压缩。

气体分子间通常存在着相互吸引力。相互吸引力的存在使得真实气体较理想气体易于压缩; 气体分子本身具有体积, 这就使 1 摩尔气体所占的  $V_m$  空间中, 实际可压缩的空间减小, 故表现出难以压缩的性质。上述两相反因素永远同时存在。恒温时随着压力升高, 相对理想行为而言,  $O_2$  的  $pV_m$  数值由负偏差转变为正偏差, 意味着影响  $pVT$  行为的主导因素发生了变化, 即从引力因素起主导作用转变为体积因素起主导作用。

d. 温度改变, 引力因素及体积因素对  $pVT$  行为的影响程度也随之而变, 因而各气体  $pV_m-p$  恒温线的形状及偏离理想行为的程度均发生变化。

## 2. 范德华方程(参阅教材(上)第 14—18 页)

范德华考察了真实气体分子间相互作用及分子本身具有体积对  $pVT$  行为的影响, 修正了理想气体状态方程, 建立了范德华方程。

### (1) 对 $pV_m = RT$ 的分析

根据理想气体的微观模型, 可知  $pV_m = RT$  的含义可表达为

$$(\text{分子间无相互作用力时表现的}) \times (\text{1mol 气体的可压缩空间}) = RT$$

当真实气体状态为  $pV_m T$  时, 范德华分析并确定了上式括号中的两物理量。

### (2) 压力修正

通常, 气体分子间相互吸引, 吸引力的存在减弱了每个分子碰撞器壁时对器壁施加的力。如果真实气体的压力为  $p$ , 假设分子间力不复存在, 则气体的压力必将大于  $p$ , 以  $(p + p_a)$  表示。 $p_a$  称内压力, 具有压力单位。

根据范德华当时的推导, 得

$$p_a = \frac{a}{V_m^2}$$

$a$  为范氏常数, 数值因气体种类而异, 但均为正值, 可由实测  $pV_m T$  数据求得。教材中表 1-1 列出了某些气体的  $a$  值, 单位为  $\text{atm} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ 。

### (3) 体积修正

真实气体实际摩尔体积为  $V_m$ , 因分子本身存在体积, 故可压缩空间必小于  $V_m$ , 以  $(V_m - b)$  表示。 $b$  是另一个范氏常数, 亦为正值, 大小由气体种类而定, 同样可由实测  $pV_m T$  数据求得。教材中表 1-1 列出了某些气体的  $b$  值, 单位为  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与摩尔体积的单位相同。根据一些假设, 范德华推出  $b$  是 4 倍于 1 摩尔气体分子的实际体积。

#### (4) 范德华方程

综上所述,可得范德华方程为

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

式中各气体的范氏常数  $a, b$  是从实验数据求得的,故常认为范德华方程是一个半理论、半经验的真实气体状态方程。

范德华方程的等式两端均乘以气体的量  $n$ , 结合  $V = nV_m$ , 可得直接适用于  $n$  摩尔气体的范德华方程为

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

#### (5) 对范德华方程的分析

a. 方程考察了不同气体因结构上的差异而对  $pVT$  行为的影响,故其精度优于  $pV_m = RT$ 。对比结果举例可参阅教材第 18 页表 1-2。

b. 范德华方程是又一种气体  $pVT$  行为的数学模型,但真实气体的实际情况比范德华考虑的更为复杂,范氏方程所采用的两常数  $a, b$  及相关的修正项并不能如实描绘各种压力、温度条件下的  $pVT$  行为。一般说来,该方程只能满足几十个大气压以下  $pVT$  数值的计算。

c. 方程展开,可得  $pV_m^3 - (bp + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0$ , 对变量  $V_m$  而言,这是一个三次方程,所以在已知  $T, p$  条件下求解  $V_m$  是比较麻烦的。

d. 当  $p$  趋于零时,气体的  $V_m$  将趋于  $\infty$ , 使  $\frac{a}{V_m^2}$  趋于零以及  $(V_m - b) \approx V_m$ 。这样,在  $p$  趋于零时,范德华方程又还原成了理想气体状态方程,即  $pV_m = RT$ 。

#### (6) 应用举例

试用范德华方程求 1kg 甲烷在  $0^\circ\text{C}$ 、40atm 时的体积。

解 设上述条件下 1kg 甲烷体积为  $V$

因甲烷的摩尔质量为  $16.043\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 故

$$V = 1000 \times \frac{V_m}{16.043}$$

现用范德华方程求解上述条件下甲烷的摩尔体积  $V_m$ 。

已知:  $p = 40\text{atm}$ ,  $T = 273.15\text{K}$ ,  $R = 0.08206 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

由教材第 15 页表 1-1 查得

$$a = 2.25 \text{ atm}\cdot\text{l}^2\cdot\text{mol}^{-2} \quad b = 4.28 \times 10^{-2} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$$

将已知数代入  $pV_m^3 - (bp + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0$

得  $40V_m^3 - 24.13V_m^2 + 2.25V_m - 0.0963 = 0$

采用牛顿迭代法<sup>①</sup>求解上述  $V_m$  一元三次方程的近似解。故

令  $f[V_m] = 40V_m^3 - 24.13V_m^2 + 2.25V_m - 0.0963$

则一阶导函数为  $f'[V_m] = 120V_m^2 - 48.26V_m + 2.25$

数学上可任意设一个变量  $V_m$  的初值,例如  $V_m(1) = 1$

则  $V_m(2) = V_m(1) - \frac{f[V_m(1)]}{f'[V_m(1)]} = 1 - \frac{17.2}{74.0} = 0.768$

<sup>①</sup> 见本章第 II 部分后附注。



$$\begin{aligned}
 V_m(3) &= V_m(2) - \frac{f[V_m(2)]}{f'[V_m(2)]} = 0.768 - \frac{4.65}{36.0} = 0.639 \\
 V_m(4) &= V_m(3) - \frac{f[V_m(3)]}{f'[V_m(3)]} = 0.639 - \frac{1.93}{20.4} = 0.544 \\
 V_m(5) &= V_m(4) - \frac{f[V_m(4)]}{f'[V_m(4)]} = 0.544 - \frac{0.426}{11.5} = 0.507 \\
 V_m(6) &= V_m(5) - \frac{f[V_m(5)]}{f'[V_m(5)]} = 0.507 - \frac{0.0548}{8.63} = 0.501 \\
 V_m(7) &= V_m(6) - \frac{f[V_m(6)]}{f'[V_m(6)]} = 0.501 - \frac{4.36 \times 10^{-3}}{8.19} = 0.500 \\
 V_m(8) &= V_m(7) - \frac{f[V_m(7)]}{f'[V_m(7)]} = 0.500 - \frac{(-3.8 \times 10^{-3})}{8.12} = 0.500
 \end{aligned}$$

通过 8 次计算, 逐点逼近, 在三位有效数字情况下  $V_m(7)$  与  $V_m(8)$  重合, 其值即为范氏方程中  $V_m$  的近似解, 即

$$V_m = 0.500 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以

$$V = 1000 \times \frac{0.500}{16.043} = 31.2 \text{ l}$$

为减小逐点逼近的次数, 可考虑用相同压力、温度下理想气体状态方程的解  $V'_m$  为第一次假设点。这个数值会比任意假设的起始点  $V_m(1)=1$  更接近于方程的实际解, 故计算过程会简化。

### § 1-4 真实气体的液化及临界点

只要在更宽的温度、压力范围内对真实气体的  $pVT$  行为进行实验, 还能发现两个极重要的性质: 液化及临界现象。以  $\text{CO}_2$  为例, 这两种性质在书中第 19 页图 1-6 所示  $\text{CO}_2$  的  $p-V_m$  图上反映得很明显。图上各曲线为恒温线。

#### 1. 饱和蒸气压(参阅教材(上)第 20—21 页)

##### (1) 实验现象

图 1-A 为一带活塞、销钉的容器, 置于  $100^\circ\text{C}$  恒温环境中。注入液体水适量, 可发现器内温度达  $100^\circ\text{C}$  时空间压力必稳定在  $1\text{atm}$ 。如图 1-B 靠外力将活塞推下以缩小容器体积, 瞬时器内压力超过  $1\text{atm}$ , 但在恒定  $100^\circ\text{C}$  时会自动改变, 再次稳定在  $1\text{atm}$ 。与前图相比, 可发现水气量变小了, 而水的量相应增加。人为提高活塞高度, 扩大气体体积, 如图 1-C 所示, 温度  $100^\circ\text{C}$  达平衡时气体压力仍为  $1\text{atm}$ 。此时水量减小, 气体量则相应增加。

