

21

世纪

高等医药院校教材

刘幸平  
胡润淮 主编  
杜 薇

# 物理化学

477

064-43  
L75

21 世纪高等医药院校教材

# 物 理 化 学

刘幸平 胡润淮 杜 薇 主编

科 学 出 版 社

2002

## 内 容 简 介

本套教材是根据教育部对药学、中药、制药工程专业物理化学课程教学大纲的要求,由南京中医药大学、北京中医药大学、山东中医药大学、黑龙江中医药大学、贵阳中医学院等全国 15 所高等中医药院校物理化学专家、教授编写的,供药学、中药、制药工程专业本科及相关专业使用的全国高等中医药院校教材《物理化学》、《物理化学实验》、《物理化学解题指导》系列之一。本书为理论教材,内容有绪论、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、相平衡、电化学、化学动力学、表面现象、溶胶、大分子溶液等。内容充实,理论严谨。本书另外一个特点是将每章习题编写为本教材的配套教材,方便自学和提高学习。

本书可供全国高等中医药院校药学、中药、制药工程等专业本科学生使用,也可作为成人教育药学、中药、制药等专业学生、自学考试应试人员、广大中医药专业工作者及中医爱好者的学习参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学/刘幸平等主编. —北京:科学出版社,2002.8

(21世纪高等医药院校教材)

ISBN 7-03-010508-7

I. 物… II. 刘… III. 物理化学—医学院校—教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 042408 号

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>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2002年8月第一版 开本:850×1168 1/16

2002年8月第一次印刷 印张:19 3/4

印数:1—8 000 字数:402 000

定价:26.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换<路通>)

# 目 录

编写说明		应用	(26)
绪论	(1)	一、理想气体的内能和焓	(26)
一、物理化学课程的内容	(1)	二、理想气体的 $C_p$ 与 $C_v$ 的关系	(28)
二、物理化学的研究方法	(1)	三、理想气体的定温过程	(30)
三、物理化学的学习目的与学习方法	(2)	四、理想气体的绝热过程	(30)
四、气体	(3)	第八节 热化学和化学反应的热效应	(33)
五、物理化学在医药学中的应用	(10)	一、定容反应热与定压反应热	(34)
习题	(10)	二、热化学方程式	(35)
第一章 热力学第一定律和热化学	(12)	第九节 盖斯定律	(36)
第一节 热力学概论	(12)	第十节 几种热效应	(37)
一、热力学的研究对象和内容	(12)	一、生成热	(37)
二、热力学的方法和局限性	(12)	二、燃烧热	(39)
第二节 热力学基本概念	(13)	三、溶解热	(41)
一、体系与环境	(13)	第十一节 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	(42)
二、体系的性质	(13)	习题	(44)
三、热力学平衡态	(14)	第二章 热力学第二定律	(48)
四、状态和状态函数	(14)	第一节 自发过程的共同特征——不可逆性	(48)
五、过程与途径	(15)	一、自发过程的方向和限度	(48)
六、热和功	(16)	二、自发过程的共同特征	(48)
第三节 热力学第一定律	(17)	第二节 热力学第二定律经验叙述	(49)
一、热力学第一定律的经验叙述	(17)	第三节 卡诺循环与卡诺定理	(50)
二、内能	(17)	一、卡诺循环	(50)
三、热力学第一定律的数学表达式	(18)	二、卡诺定理	(51)
第四节 准静态过程与可逆过程	(19)	第四节 熵的概念——熵与熵增原理	(52)
一、功与过程	(19)	一、可逆循环过程与可逆过程的热温商——熵函数	(52)
二、可逆过程	(21)	二、不可逆循环过程与不可逆过程的热温商	(53)
第五节 焓	(22)	三、熵增原理	(54)
一、定容热	(22)	第五节 熵变的计算	(55)
二、定压热	(23)	一、理想气体简单状态变化过程的熵变	(55)
第六节 热容	(23)	二、理想气体混合过程的熵变	(57)
一、热容的概念	(23)		
二、定容热容	(24)		
三、定压热容	(24)		
四、热容与温度的关系	(25)		
第七节 热力学第一定律对理想气体的			

三、相变化过程的熵变	(58)	第五节 反应的标准摩尔吉布斯函数	
四、摩尔熵的计算	(59)	变及平衡常数的计算	(94)
第六节 第二定律的本质——熵的统计		一、反应的标准摩尔吉布斯函数变	(94)
意义	(59)	二、有关平衡常数的计算	(95)
一、热力学第二定律的本质	(60)	第六节 温度对平衡常数的影响	(97)
二、熵和热力学概率——玻尔兹曼公式	(60)	一、平衡常数与温度的关系	(97)
第七节 亥姆霍兹函数与吉布斯函数		二、不同温度下平衡常数的计算	(98)
	(61)	第七节 生物体内的化学平衡简介	(99)
一、亥姆霍兹函数	(61)	一、生物化学中的标准态	(99)
二、吉布斯函数	(62)	二、生化反应的耦合	(99)
三、吉布斯函数的计算	(63)	习题	(100)
第八节 热力学状态函数间的关系	(64)	第四章 相平衡	(103)
一、热力学基本关系式	(65)	第一节 基本概念	(103)
二、 $\Delta G$ 与温度的关系——吉布斯-亥姆霍兹公式	(65)	一、相	(103)
三、麦克斯韦关系式	(66)	二、独立组分数	(103)
第九节 多组分可变体系的热力学	(67)	三、自由度	(104)
一、偏摩尔量	(67)	四、相律	(105)
二、化学势	(69)	第二节 单组分体系	(106)
第十节 物质的化学势	(71)	一、水的相图	(106)
一、气体的化学势	(71)	二、克拉贝龙-克劳修斯方程	(107)
二、溶液中各组分的化学势	(73)	第三节 二组分气-液平衡体系	(109)
第十一节 化学势的应用——稀溶液的依		一、完全互溶理想溶液的 $p-x$ 图	(109)
数性	(76)	二、完全互溶理想溶液的 $T-x$ 图	(112)
一、蒸气压下降	(76)	三、完全互溶非理想溶液的 $p-x$ 图和 $T-x$ 图	(112)
二、凝固点降低	(77)	四、精馏原理	(115)
三、沸点升高	(79)	五、完全不互溶液体体系——水蒸气蒸馏	(117)
四、渗透压	(80)	第四节 二组分液-液平衡体系	(118)
五、等渗、低渗和高渗溶液	(81)	一、具有最高临界溶解温度的体系	(118)
习题	(82)	二、具有最低临界溶解温度的体系	(119)
第三章 化学平衡	(86)	三、具有两种临界溶解温度的体系	(119)
第一节 化学反应的方向和平衡条件		第五节 二组分液-固平衡体系	(120)
	(86)	一、生成简单低共熔混合物的体系	(120)
一、反应进度	(86)	二、形成化合物的二组分体系相图	(122)
二、反应的方向和平衡的条件	(87)	三、二组分体系部分互溶的固熔体相图	(123)
第二节 化学平衡常数的表示法	(88)	第六节 三组分体系	(123)
一、标准平衡常数	(88)	一、三组分体系的组成表示法	(124)
二、几种类型反应的平衡常数	(89)	二、部分互溶的三液体体系	(125)
第三节 化学反应的等温方程	(91)	第七节 分配定律及其应用	(126)
第四节 多相反应的化学平衡	(92)		

一、分配定律 .....	(126)	第十节 生物膜电势简介 .....	(155)
二、分配定律的应用——萃取 .....	(127)	一、细胞膜和膜电势 .....	(155)
习题 .....	(128)	二、膜电势在生理医学上的研究应用 .....	(156)
<b>第五章 电化学</b> .....	(130)	习题 .....	(157)
<b>第一节 电解质溶液的导电性质</b> .....	(130)	<b>第六章 化学动力学</b> .....	(160)
一、电解质溶液的导电机理 .....	(130)	<b>第一节 基本概念</b> .....	(160)
二、法拉第定律 .....	(131)	一、化学反应速率的表示方法 .....	(160)
<b>第二节 离子的电迁移和迁移数</b> .....	(132)	二、反应机理的含义 .....	(161)
一、离子的电迁移现象 .....	(132)	三、质量作用定律 .....	(162)
二、离子的迁移数 .....	(133)	<b>第二节 浓度对反应速率的影响</b> .....	(162)
<b>第三节 电解质溶液的电导</b> .....	(135)	一、反应级数 .....	(162)
一、电导率与摩尔电导 .....	(135)	二、一级反应的动力学方程及其特征 .....	(163)
二、电解质溶液的电导测定 .....	(136)	三、二级反应的动力学方程及其特征 .....	(166)
三、电导率、摩尔电导率与浓度的关系 .....	(137)	四、零级反应的动力学方程及其特征 .....	(167)
四、离子独立移动定律和离子的摩尔电导率 .....	(139)	<b>第三节 反应级数的测定</b> .....	(168)
<b>第四节 电导测定的应用</b> .....	(140)	一、积分法 .....	(168)
一、检测水的纯度 .....	(140)	二、微分法 .....	(169)
二、弱电解质的电离度及电离常数的测定 .....	(140)	<b>第四节 复杂反应</b> .....	(170)
三、难溶盐的溶解度(或溶度积)的测定 .....	(141)	一、可逆反应 .....	(170)
四、电导滴定 .....	(142)	二、平行反应 .....	(171)
<b>第五节 电池的电动势</b> .....	(142)	三、连续反应 .....	(172)
一、原电池 .....	(142)	<b>第五节 温度对反应速率的影响</b> .....	(173)
二、可逆电池与不可逆电池 .....	(143)	一、范托夫规则 .....	(173)
三、电池的书写方式 .....	(144)	二、阿累尼乌斯公式 .....	(174)
四、可逆电池的热力学 .....	(145)	三、活化能 .....	(174)
五、电动势的测定 .....	(146)	<b>第六节 反应速率理论</b> .....	(176)
<b>第六节 电动势产生的机理</b> .....	(148)	一、碰撞理论 .....	(176)
一、电极——溶液界面电势差 .....	(148)	二、过渡态理论 .....	(178)
二、液体接界电势和盐桥 .....	(148)	<b>第七节 溶剂对反应速率的影响</b> .....	(181)
<b>第七节 电极电位与标准电极电位</b> .....	(150)	一、溶剂的极性和溶剂化对反应速率的影响 .....	(182)
一、电极电位 .....	(150)	二、溶剂的介电常数对反应速率的影响 .....	(183)
二、几种可逆电池 .....	(151)	三、离子强度对反应速率的影响 .....	(184)
<b>第八节 不同类型的可逆电池</b> .....	(151)	四、pH 值对反应速率的影响 .....	(185)
一、化学电池 .....	(151)	<b>第八节 催化作用</b> .....	(189)
二、浓差电池 .....	(152)	一、催化作用的基本特征 .....	(189)
<b>第九节 电动势测定的应用</b> .....	(152)	二、酶催化 .....	(190)
一、pH 值的测定 .....	(152)	<b>第九节 光化学反应</b> .....	(193)
二、平衡常数及溶度积的测定 .....	(153)	一、光化当量定律 .....	(194)
三、电势滴定 .....	(154)	二、量子效率 .....	(194)

三、激光化学反应简介	(195)	一、粉体的比表面	(236)
习题	(195)	二、粉体的微粒数	(236)
<b>第七章 表面现象</b>	(199)	三、粉体的密度	(237)
<b>第一节 比表面和比表面能</b>	(199)	四、粉体的空隙率	(237)
一、比表面	(199)	五、粉体的流动性	(238)
二、比表面吉布斯函数	(200)	六、粉体的吸湿性	(238)
三、表面张力	(201)	<b>附：纳米技术与纳米材料</b>	(239)
四、影响表面张力的因素	(202)	习题	(243)
<b>第二节 铺展与润湿</b>	(204)	<b>第八章 溶胶</b>	(245)
一、液体的铺展	(204)	<b>第一节 分散系的分类及其特征</b>	(245)
二、固体的润湿	(205)	一、分散系的分类	(245)
<b>第三节 弯曲液面的附加压力</b>	(206)	二、溶胶的基本特征	(247)
一、弯曲液面附加压力的产生	(206)	<b>第二节 溶胶的制备与净化</b>	(247)
二、拉普拉斯方程	(206)	一、制备溶胶的途径与必要条件	(247)
<b>第四节 高分散度对物理性质的影响</b>	(208)	二、分散法制备溶胶	(247)
一、高分散度对微小液滴饱和蒸气压的影响	(208)	三、凝聚法制备溶胶	(248)
二、高分散度对微小晶体的熔点的影响	(210)	四、均匀胶体的制备	(249)
三、高分散度对溶解度的影响	(210)	五、溶胶的净化	(249)
四、亚稳状态	(211)	<b>第三节 溶胶的光学性质</b>	(250)
<b>第五节 溶液表面的吸附</b>	(212)	一、光的吸收、散射与反射	(250)
一、溶液表面的吸附现象	(212)	二、溶胶的颜色	(251)
二、吉布斯吸附等温式	(213)	三、比浊分析法的基本原理	(252)
<b>第六节 表面活性剂</b>	(216)	四、超显微镜测定胶体粒子的大小	(252)
一、表面活性剂分子的结构特点	(216)	<b>第四节 溶胶的动力学性质</b>	(253)
二、表面活性剂的分类	(216)	一、布朗运动	(253)
三、亲水-亲油平衡值(HLB值)	(220)	二、扩散	(254)
四、表面活性剂的作用	(222)	三、沉降	(254)
<b>第七节 固-气表面上的吸附</b>	(228)	四、沉降平衡	(255)
一、物理吸附和化学吸附	(228)	五、溶胶的渗透压	(256)
二、固-气表面吸附等温线	(229)	<b>第五节 溶胶的电学性质</b>	(256)
三、弗劳因特立希经验式	(230)	一、电动现象	(256)
四、朗格茂吸附等温式	(230)	二、溶胶粒子的带电原因	(257)
五、BET 吸附等温式	(231)	三、胶团的结构	(257)
<b>第八节 固-液界面上的吸附</b>	(232)	四、扩散双电层和溶胶的稳定性	(259)
一、固-液界面现象	(232)	五、电泳的计算和测定	(261)
二、分子吸附	(233)	<b>第六节 溶胶的稳定性和凝结</b>	(262)
二、离子吸附	(233)	一、胶体稳定性理论	(262)
四、固体吸附剂	(234)	二、溶胶的动力学稳定性和聚结不稳定性	(263)
<b>第九节 粉体的性质</b>	(236)	三、电解质对溶胶凝结的作用	(264)
		四、其他因素对溶胶凝结的影响	(266)

习题 .....	(266)	四、凝胶的溶胀和影响因素 .....	(286)
<b>第九章 大分子溶液</b> .....	(268)	五、离浆和触变 .....	(287)
<b>第一节 大分子化合物</b> .....	(268)	习题 .....	(288)
一、大分子化合物的结构特征 .....	(268)	<b>附录一 国际单位制(SI)</b> .....	(290)
二、大分子化合物的平均摩尔质量 .....	(270)	<b>附录二 一些物质在 101.325kPa 下的摩</b>	
<b>第二节 大分子溶液</b> .....	(271)	<b>尔定压热容</b> .....	(292)
一、大分子溶液的特性 .....	(271)	<b>附录三 某些有机化合物的标准摩尔燃</b>	
二、大分子溶液的渗透压 .....	(273)	<b>烧焓</b> .....	(293)
三、大分子溶液的黏度 .....	(274)	<b>附录四 某些物质的标准摩尔生成焓、标</b>	
<b>第三节 大分子电解质溶液</b> .....	(278)	<b>准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔焓及</b>	
一、大分子电解质的意义 .....	(278)	<b>热容</b> .....	(295)
二、大分子电解质溶液的电学性质 .....	(279)	<b>附录五 在酸性溶液中的标准电极电势</b>	
三、大分子电解质溶液的黏度 .....	(281)	<b>表(298K)</b> .....	(297)
四、唐南平衡与渗透压 .....	(282)	<b>附录六 常用希腊字母的符号及汉语译</b>	
<b>第四节 凝胶</b> .....	(284)	<b>音</b> .....	(300)
一、凝胶的特性与形成 .....	(284)	<b>附录七 化学元素相对原子质量</b> .....	(301)
二、凝胶的结构和分类 .....	(285)		
三、胶凝作用和影响因素 .....	(286)		



# 绪 论

## 一、物理化学课程的内容

化学是研究物质性质与变化的科学。化学与物理学有着密切的联系,自然界的物质是由大量的分子、原子所组成,从微观上看,化学所研究的物质变化,实质上就是分子、原子间相互作用、相互结合方式及运动方式的变化。这些分子、原子相互作用及相对运动均具有一定的能量,故相互作用及运动方式的变化亦引起能量形式的变化。因而化学变化常常伴随着热、电、光、声等物理现象,而反过来,这些物理因素的改变又往往会引起化学变化的发生与发展。**物理化学(physical chemistry)就是应用物理学原理和方法,从化学现象与物理现象的联系入手,探求化学变化基本规律的一门学科。**物理化学内容丰富,思想性和逻辑性很强,又由于物理化学要用物理的理论及实验方法来研究化学的一般理论问题,它所研究的是普遍适用于各个化学分支的理论问题,所以物理化学又称为理论化学。

根据物理化学形成与发展的特点,其内容往往被分为以下几个主要部分:

(1) 物质结构(structure of matter):主要研究物质的物态、内部结构及物质的结构与性能之间的关系。(限于篇幅,本教材不包括此部分内容)

(2) 化学热力学(chemical thermodynamics):运用热力学方法研究热平衡、化学平衡和相平衡以及外界条件对平衡移动的影响。

(3) 电化学(electrochemistry):主要研究化学能与电能间相互转化的规律。

(4) 化学动力学(chemical kinetics):研究化学反应的速度,探讨化学反应的机理,并研究浓度、温度、光、介质、催化剂等因素对反应速度的影响。

(5) 表面现象(surface phenomenon):研究多相体系中各相界面间物质的特性。

(6) 胶体化学(colloid chemistry):主要研究胶体物质的特殊性能。

## 二、物理化学的研究方法

物理化学的主要理论支柱是热力学、统计力学和量子力学。热力学适用于宏观系统,量子力学适用于微观系统,统计力学则为二者间的桥梁。

热力学是以很多质点所构成的体系为研究对象,从经验概括出的两个定律为基础,经过严密的逻辑推理,建立了一些热力学函数,用以判断变化的方向和找出平衡条件。热力学在处理问题时采取宏观的方法,不需知道体系内部粒子的结构,不需知道其变化的细节,而只需知道其起始和终了状态,然后通过宏观性质的变化(例如温度、压力、体积、吸热、放热等)来推知体系内部性质的变化。经典热力学只

考虑平衡体系,采用热力学的方法来研究化学平衡、相平衡、反应的热效应及电化学等既成功,又颇有效。它的结论十分可靠,至今仍然是许多科学技术的基础。

量子力学是以微观物体(如分子、原子、电子等)为研究对象,以微粒能量转换的量子性及微粒运动的统计性为基础,研究微粒运动的规律。它已成功地应用于物质结构的研究,也已被用来解释化学反应的机理。

统计力学是以概率的定律为基础来研究大量质点的运动规律的,它也是微观的方法。它利用统计的方法探讨体系对外所表现出来的宏观物理性质,在物理化学中沟通了宏观和微观的领域,对物质的宏观性质给以更深刻的说明。

这三种方法,虽然各有区别,适用范围也不相同,但是在解决问题时是相互补充的。

### 三、物理化学的学习目的与学习方法

#### 1. 学习目的

(1) 进一步扩大知识面,打好专业基础。了解化学变化过程中的一些基本规律。加深对先行课如无机化学、有机化学、分析化学的理解。在基础的物理化学中,重点在于掌握热力学处理问题的方法。

(2) 学习前人提出问题、分析问题和解决问题的方法。逐步培养独立思考和独立解题的能力,以便在以后的生产实践和科学研究中碰到问题时,能得到一些启发和帮助。

(3) 通过实验,了解物理化学的一些实验方法,掌握一些基本技能,以便将来工作中加以选择和利用。

#### 2. 学习方法

为了学好物理化学课程,每位初学者都应该根据自己以往的经验摸索出一套适合自身特点的学习方法。下面所建议的方法可供学生参考。

(1) 学习过程中要抓住每一章的重点。在学习每一章时首先要了解这一章的主要内容是什么?学习目的要求是什么?应了解哪些?掌握哪些?理论与客观现象有什么联系?在学完每一章以后要做个摘要,这比反复读课本更为有效。自己准备总结的过程比听老师的总结要有意思多了。只有这样,才会感到主次分明,条理清晰,变被动学习为主动学习。

(2) 物理化学课程中的公式,相对前几门先行课程来说,是多了一些。初学者往往感到物理化学的公式繁多,应用条件复杂,但若经过自己动手推导就会发现,这众多的公式所依据的基本公式并不多,庞杂众多的公式只不过是少数基本公式在不同条件下的运用而已。理清理论体系的主次关系,就会有豁然开朗的感觉。另外,还应记住,数学是一门工具学,本书应用大量的数学推导而得出在不同条件下使用的一些结论,数学的推导过程是让我们明白公式的由来,它只是获得结果的必要手段,而不是目的,故不要将精力放在繁杂的推导过程,而要注意结论的使用条件以及物理意义。除重要的公式外,对一般公式及其推导过程,只要求理解而一

般不要求强记。

(3) 注意章节之间的联系,每学完一章后,都应该将书本合上,思考几分钟,本章有哪些内容,这些内容与前面章节有什么联系,然后再打开课本进行核对。还应把新学到的概念、公式与已经掌握的知识、与实际联系起来。

(4) 重视习题。习题是培养独立思考问题和解决问题的重要环节之一,通过解题可以检查对课程内容的理解和掌握程度。预习课本时,也可以先看习题,了解从这章中能学到些什么。

为了帮助准备考试,建议要弄清楚书中黑体字部分的意义;记住一些基本公式;重做过去感到困难的课外习题;为了增加训练,做一些未指定的习题;复习并修订提要。

(5) 重视实验。物理化学是理论与实验并重的学科,理论的发展离不开实验的启示和检验。而物理化学实验方法往往是物理的方法,所用到的仪器较多,只能采用循环方式安排实验,课程进程与实验不一致是必然的,这就要求同学们在实验前充分预习,了解实验的目的是什么,验证哪个公式或说明什么问题。做到实验前心中有数,实验后联系理论公式做好报告的处理。实验中要开动脑筋,积极思考问题,动手解决问题,掌握好物理化学的基本实验技能。

要知道,一个人的学习能力和理解能力是有限的,最好承认这个事实,即有些内容,可能是永远不能充分理解的,没有人能对每样事都充分理解。即使是这方面的专家,也有一些问题是要进行研究和探讨的,甚至等待相当长的时间还得不到解决。

## 四、气 体

物质的聚集状态中以气态为最简单,在此讨论气体的目的—是为学习热力学准备一个简单而且重要的体系,便于讨论其原理;二是为讨论许多气相反应提供一些基础知识,例如在合成氨和石油天然气工业中就有不少气相反应。

### 1. 理想气体

热力学规律是十分普遍的,而且不涉及所研究体系的特殊性质。在开始研究这些规律之前,我们感到最方便的是描述一种特殊体系即理想气体性质,然后举例说明热力学规律对理想气体的应用。故此先介绍理想气体。

从17世纪开始,波意耳(R. Boyle, 1662)、盖·吕萨克(J. Gay-Lussac, 1808)及阿伏伽德罗(A. Avogadro, 1811)等著名物理学家,分别在不同的特定条件下测定了某些气体的物质的量  $n$  与它们的  $p$ 、 $V$ 、 $T$  性质间的相互关系,得出了对各种气体都普遍适用的三个经验定律,即:

波意耳定律	$pV = \text{常数}$	( $n$ 、 $T$ 恒定)
盖·吕萨克定律	$V/T = \text{常数}$	( $n$ 、 $p$ 恒定)
阿伏伽德罗定律	$V/n = \text{常数}$	( $p$ 、 $T$ 恒定)

由于历史条件的限制,上述经验规律都是在温度不太低、压力不太高的情况下总结出来的,测量的精度不高。然而,三个定律都客观地反映了低压气体服从的  $pVT$  简单关系。

上述三经验定律相结合,可整理得状态方程:

$$pV = nRT \quad (0-1)$$

这种联系压力、体积和温度三者间的关系式叫做状态方程式。压力越低,温度越高,气体越符合这个关系式。我们把任何压力任何温度下都能严格遵从式(0-1)的气体称为理想气体,故式(0-1)又称理想气体状态方程式。理想气体实际上是一个科学的抽象概念。客观上并不存在理想气体,它只能看做是实际气体在压力很低时的一种极限情况。但是引入理想气体这样一个概念是很有用的。一方面它反映了任何气体在低压下的共性;另一方面,各种不同的气体各有其特殊性,而理想气体的  $p$ 、 $V$ 、 $T$  之间的关系比较简单。根据理想气体公式来处理问题所导出的一些关系式,只要适当的加以修正,就能用之于任意气体。

所谓理想气体是分子间无吸引力,分子体积为零,完全符合状态方程  $pV = nRT$  的气体。在很低压力下,实际气体分子相距足够远,因此分子之间的相互作用力可忽略不计,而分子本身的体积比之气体所占有的体积也可忽略不计,可近似为理想气体,符合上述方程。

因从理想气体的定义得出  $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$  四个量以外,还有一个常数  $R$ ,是理想气体状态方程中的一个普遍适用的比例常数,称摩尔气体常数,或简称为气体常数。当式中  $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$  分别采用国家法定单位 Pa(帕斯卡)( $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ )、 $\text{m}^3$ (米<sup>3</sup>)、K(开尔文)和 mol(摩尔)时,此时  $R$  的单位为  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (焦·摩<sup>-1</sup>·开<sup>-1</sup>)。

## 2. 气体常数 $R$

在原则上,可以对一定量的气体直接测定  $p$ 、 $V$ 、 $T$  的数值,然后代入  $R = \frac{pV}{nT}$  一式来计算  $R$ 。但由于用于测量的气体均为实际气体,不能严格遵守理想气体定律,故用上述方法计算出的值是不够准确的。欲精确求得  $R$  的值,需用外推法,即将实际气体在不同压力  $p$  下的  $pV$  值,外推到  $p \rightarrow 0$  时的  $(pV)_{p \rightarrow 0}$  值,这时实际气体的  $pV$  值就严格遵守理想气体公式,即

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV_m = RT$$

图 0-1 表示了几种气体在 273.15K 时不同压力下  $pV_m$  值的外推情况。求得

$$(pV_m)_{p \rightarrow 0} = 22.414 \text{ L}\cdot\text{atm} = 2271.11\text{J}$$

利用上述外推值,可求得气体常数的准确值

$$R = \frac{(pV_m)_{p \rightarrow 0}}{nT} = \frac{22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 101325 \text{ Pa}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$R$  是一个很重要的常数,不但在计算气体的  $n$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $T$  之值时要用到,在物理化学的许多问题的计算中都要用到,应熟记  $R$  的数值。

**【例 0-1】** 某制氧机每小时可生产 101.3kPa、298.15K 的纯氧 6000m<sup>3</sup>,试求一昼夜能生产多少吨氧?

解：每小时能生产的氧的物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101.3 \times 10^3 \text{ Pa} \times 6000 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}$$

$$= 2.45 \times 10^5 \text{ mol}$$

质量为

$$W = n \cdot M_{\text{O}_2} = 2.45 \times 10^5 \times 32$$

$$= 7.84 \times 10^6 \text{ g} = 7.84 \text{ t}$$

即每昼夜能生产纯氧  $7.84 \times 24 = 188 \text{ t}$ 。

### 3. 混合理想气体

上面所述的理想气体状态方程是对单一的纯气体而言的,可是人们经常遇到几种气体的混合物。例如空气就是  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、惰性气体等组成的混合物。合成氨中需要制备  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  的混合气,等等。

研究混合气体的  $pVT$  性质时,常用道尔顿(J. Dalton)定律与阿马格(Amagat)定律,相应分压力与分体积的概念。

#### (1) 道尔顿定律与分压力

混合气体的压力是构成该混合物的各组分对压力所做贡献之和,称作总压力。19世纪初,道尔顿曾系统地测定了温度  $T$ 、体积  $V$  的容器中,混合气体的总压力  $p$  与它所含各组分单独存在于同样  $T$ 、 $V$  的容器中所产生的压力之间的关系。总结出仅适用于低压混合气体的经验定律,即混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生压力的总和,称道尔顿分压定律。

显然,该定律表明低压混合气体中任一组分  $B$  对压力的贡献与所含气体  $B$  单独存在于同一容器与同样温度下产生的压力完全相同。

上述道尔顿定律的结论,很容易用理想气体模型来解释。由于理想气体分子间没有相互作用力,分子本身又没有体积,物质的量为  $n_B$  的任何理想气体  $B$  在  $T$ 、 $V$  条件下产生的压力( $n_B RT/V$ )绝不会随该容器中注入其他气体而改变。此外,在  $T$ 、 $V$  确定的情况下,理想混合气体的总压力  $p$  也只与混合气体的总物质的量  $n$  有关,与气体的种类无关。所以

$$p = nRT/V = (n_A + n_B + n_C + \dots)RT/V$$

$$= n_A RT/V + n_B RT/V + n_C RT/V + \dots \quad (0-2)$$

$$p = \sum n_B RT/V \quad (0-3)$$

由于低压混合气体近似符合理想气体模型,所以也服从上式所示关系。这就是道尔顿经验定律得以成立的理论依据,也说明了这种加和关系并不适用于非理想气体。

鉴于热力学计算的需要,人们还提出一个既适用于理想气体混合物,也适用于非理想气体混合物的分压力定义,即在总压力为  $p$  的混合气体中,任一组分  $B$  的分压力  $p_B$  是它的摩尔分数  $x_B$  与混合气体总压力  $p$  之积,即

$$p_B = x_B p \quad (0-4)$$

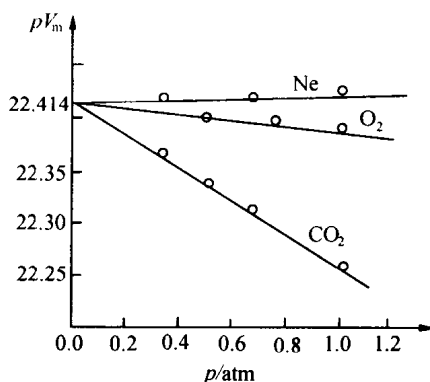


图 0-1 273.15K 下  $\text{Ne}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  的  $pV_m - p$  等温线

若对混合气体中各组分的分压力求和,因  $\sum x_B = 1$ , 必得

$$\sum p_B = p \quad (0-5)$$

即任意的混合气体中, 各组分分压力之和与总压力相等。

## (2) 阿马格定律与分体积

19 世纪阿马格在对低压混合气体的实验研究中, 总结出阿马格定律及混合气体中各组分的分体积概念。他定义: 混合气体中任一组分 B 的分体积  $V_B$  是所含  $n_B$  的 B 单独存在于混合气体的温度、总压力条件下占有的体积。他的实验结果表明, 混合气体中各组分的分体积之和与总体积相等。此结论即阿马格定律, 其数学式为

$$\sum V_B = V \quad (0-6)$$

阿马格定律仍然是理想气体  $pVT$  性质的必然结果, 因为理想气体在一定温度、压力下的体积仅取决于气体的物质的量, 而与气体的种类无关。按理想气体状态方程,  $T$ 、 $p$  条件下混合气体中的物质的量为  $n_B$  的任一组分 B 的分体积  $V_B$  应为

$$V_B = n_B(RT/p) \quad (0-7)$$

对理想混合气体中各组分 B 的分体积求和, 得

$$\sum_B V_B = (\sum_B n_B) \frac{RT}{p} = \frac{nRT}{p} = V$$

若把式(0-6)与(0-7)相结合, 可得

$$V_B/V = n_B/n = x_B \quad (0-8)$$

表明理想混合气体中任一组分 B 的体积分数 ( $V_B/V$ ) 等于该组分的摩尔分数  $x_B$ 。

由于低压混合气体近似符合理想气体模型, 就可以用式(0-6)~(0-8)近似处理低压混合气体。如果混合气体的  $pVT$  性质已不能用理想气体状态方程来描述, 这并不妨碍把分体积的定义应用于其中的各组分, 其数值可用实验直接测定, 或由适用的其他状态方程来计算。在这种情况下, 式(0-6)所示的阿马格定律及式(0-8)所示的关系式应当都不再成立, 但有时人们仍用阿马格定律作为一种近似的假设, 对非理想混合气体某些性质进行估算。

**【例 0-2】** 某待分析的混合气体中仅含  $\text{CO}_2$  一种酸性组分。在常温常压下取样  $100.00\text{cm}^3$ , 经  $\text{NaOH}$  溶液充分洗涤除去其中所含  $\text{CO}_2$  后, 于同样温度、压力下测得剩余气体的体积为  $90.50\text{cm}^3$ 。试求混合气体中  $\text{CO}_2$  的摩尔分数  $x_{\text{CO}_2}$ 。

**解:** 设  $100.00\text{cm}^3$  混合气体试样中  $\text{CO}_2$  的分体积为  $V_{\text{CO}_2}$ , 其他各组的分体积之和为  $V'$ 。因常温常压下的混合气体一般可视为理想气体, 按式(0-6)所示阿马格定律可得

$$V_{\text{CO}_2} + V' = 100.00\text{cm}^3$$

已知混合气体除去  $\text{CO}_2$  后, 在原有的条件下体积为  $90.50\text{cm}^3$ , 故

$$V' = 90.50\text{cm}^3$$

$$V_{\text{CO}_2} = (100.00 - 90.50)\text{cm}^3 = 9.50\text{cm}^3$$

由式(0-8)可知,  $\text{CO}_2$  的摩尔分数与它的体积分数相等, 即

$$x_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}_2} / (V_{\text{CO}_2} + V') = 9.50 / 100.00 = 0.095$$

故混合气体中  $\text{CO}_2$  的摩尔分数  $x_{\text{CO}_2}$  为 0.095。

(3) 实际气体的范德瓦耳斯方程式

当温度较低、压力较高时, 各种气体的行为将偏离理想气体的行为。这种偏差可以用图 0-2 及图 0-3 来表示。

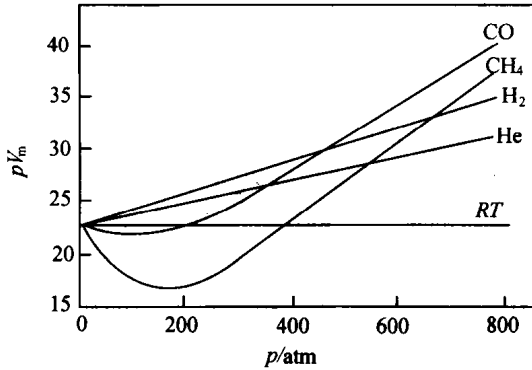


图 0-2 273K 时几种气体的  $pV_m - p$  图

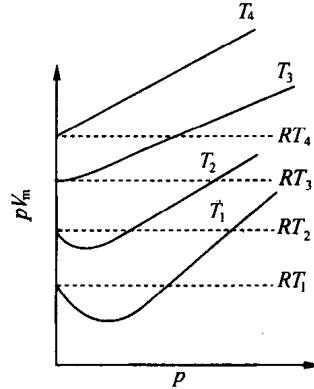


图 0-3 一种气体在不同温度下的  $pV_m - p$  图

图 0-2 是温度为 273K 时几种气体的  $pV_m - p$  等温线图。对理想气体来说, 由于其  $pV_m$  值恒等于  $RT$ , 在一定温度下  $pV_m$  值不随压力  $p$  而改变, 故在图上为一条水平线。但对实际气体来说, 则表现出随着压力  $p$  的变化,  $pV_m$  值或多或少总是偏离  $RT$  那一条水平线。对  $\text{H}_2$  及  $\text{He}$  来说, 尽管偏离  $RT$  的程度不同, 但表现出其  $pV_m$  值总是大于  $RT$ , 随着压力  $p$  的增大, 其偏离程度也增大。而对  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  来说, 在压力较低的范围,  $pV_m$  值要小于  $RT$ , 而在压力较高的范围内, 则  $pV_m$  值大于  $RT$ 。由此可看出, 在某一温度下, 不同气体偏离理想气体行为的情况和程度是各不相同的。

图 0-3 是一种气体在不同温度下的  $pV_m - p$  等温线。实验表明, 任何一种气体, 只要温度足够低, 都会出现  $pV_m$  值先随  $p$  的增加而下降, 而后又上升的现象。随着温度的升高,  $pV_m - p$  曲线凹陷的程度逐渐减轻。而达到某一温度时,  $pV_m - p$  曲线开始不再出现  $pV_m$  值低于  $RT$  现象, 该温度称为这种气体的波意耳温度, 用  $T_B$  表示。在波意耳温度时, 在较低压力范围(约几个大气压)内, 实验气体的行为基本符合理想气体状态方程。在波意耳温度以下时, 将出现  $pV_m$  值小于  $RT$  的现象; 而在波意耳温度以上时,  $pV_m$  值恒大于  $RT$ 。不同种气体其波意耳温度是不同的。

为了更好地反映实际气体的  $p$ 、 $V_m$ 、 $T$  之间的关系, 必须对理想气体状态方程进行修正。到目前为止, 人们所提出的实际状态方程有 200 多个, 且还在不断发展。我们在此只介绍其中最著名的一个即范德瓦耳斯(van der Waals)方程式。

根据理想气体模型,可把理想气体状态方程  $pV_m = RT$  改用文字表示为

(分子间无作用力时的气体的压力)(1 摩尔气体分子的自由活动空间) =  $RT$   
范德瓦耳斯根据此式所示关系,并把实际气体当作分子间相互吸引、分子本身是有确定体积的球体来处理,或者说范德瓦耳斯采用了硬球模型来处理实际气体,提出了用压力修正项( $a/V_m^2$ )及体积修正项  $b$  来修正理想气体状态方程,使之适用于实际气体。他认为某实际气体处在  $p$ 、 $V_m$ 、 $T$  条件下,如果分子间相互吸引力不复存在,则将表现出较高的压力,为( $p + a/V_m^2$ ),他还认为 1mol 气体分子的自由活动空间应小于它的摩尔体积  $V_m$ ,为( $V_m - b$ )。把这两项修正后的表达式代入理想气体状态方程中的对应项,即得

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (0-9)$$

该式即适用于 1mol 气体的范德瓦耳斯方程。上式两端均乘以  $n$ ,并用( $V/n$ )来替代  $V_m$ ,就得出式(0-10)所示适用于气体物质的量为  $n$  的范德瓦耳斯方程。

$$(p + n^2a/V^2)(V - nb) = nRT \quad (0-10)$$

式(0-9)中压力修正项( $a/V_m^2$ )又称作内压力,说明分子间相互吸引力的影响反比于  $V_m^2$ ,也就是反比于分子间距离  $r$  的六次方。比例常数  $a$  称作范德瓦耳斯常数,是与气体种类有关的一种特性常数。一般说来,分子间引力越大,则  $a$  值越大。在 SI 单位制中, $a$  的常用单位是  $\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$ 。范德瓦耳斯还认为,常数  $a$  只与气体种类有关,与温度条件无关。

式(0-9)中的体积修正项  $b$  也称作范德瓦耳斯常数,表示每摩尔实际气体因分子本身占有体积而使分子自由活动空间减小的数值。显然,常数  $b$  应与气体性质有关,也是物质的一种特性常数。不难证明,如果按硬球模型,进一步导得  $b$  约为气体分子本身总体积的 4 倍。在 SI 单位制中, $b$  的常用单位是  $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ,并认为与气体的温度无关。

从现代观点来看,范德瓦耳斯对于内压力反比于  $V_m^2$ ,以及  $b$  的导出等观点都不尽完善,所以范德瓦耳斯方程还只是一种被简化了的实际气体的数学模型。人们常常把任何温度、压力条件下均服从范德瓦耳斯方程的气体称作范德瓦耳斯气体。各种实际气体的范德瓦耳斯常数  $a$  与  $b$ ,可由实验测定的  $p$ 、 $V_m$ 、 $T$  数据拟合得出。终因该方程仍然只是个近似模型,所以精确的测定表明  $a$ 、 $b$  除了与气体种类有关以外,还与气体的温度有关,甚至不同的拟合方法也会得出不同的数值。这时,范德瓦耳斯常数  $a$ 、 $b$  可以通过气体的临界参数求取,有关内容在此不再介绍。某些常用纯气体的范德瓦耳斯常数列于表 0-1 中。

由范德瓦耳斯方程可知,若实际气体压力趋于零, $V_m$  应趋于无穷大,相应使( $p + a/V_m^2$ )及( $V_m - b$ )两项分别化简为  $p$  及  $V_m$ ,表明压力趋于零时,范德华方程将还原成理想气体状态方程,即

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p + a/V_m^2)(V_m - b) = pV_m = RT$$



表 0-1 某些纯气体的范德瓦耳斯常数

气体	$a \times 10^{-1} / (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b \times 10^{-4} / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
H <sub>2</sub>	0.2476	0.2661
N <sub>2</sub>	1.408	0.3913
O <sub>2</sub>	1.378	0.3183
CO <sub>2</sub>	3.640	0.4267
H <sub>2</sub> O	5.536	0.3049
CH <sub>4</sub>	2.283	0.4278

使用范德瓦耳斯方程求解实际气体  $pVT$  的性质时,首先要有该气体的范德瓦耳斯常数  $a$  与  $b$ 。在此情况下, $p$ 、 $V_m$ 、 $T$  三个变量中的已知任意两个,就可求解第三个变量。

**【例 0-3】** 设有 1molCO<sub>2</sub> 气体,其体积为 500cm<sup>3</sup>,温度为 50℃,试计算其压力为多少?

- (1) 用理想气体状态方程计算;
- (2) 用范德瓦耳斯方程计算。

将结果与实测压力  $4.17 \times 10^6 \text{Pa}$  进行比较。

解: (1)用理想气体状态方程

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{8.314 \times 323}{500 \times 10^{-6}} = 5.37 \times 10^6 \text{Pa}$$

(2) 用范德瓦耳斯方程

由表查得 CO<sub>2</sub> 的  $a = 3.64 \times 10^{-1} \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 0.04267 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  代入范德瓦耳斯方程

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.314 \times 323}{(0.500 - 0.04267) \times 10^{-3}} - \frac{3.64 \times 10^{-1}}{(0.500 \times 10^{-3})^2} = 4.416 \times 10^6 \text{Pa}$$

与实测值  $4.17 \times 10^6 \text{Pa}$  进行比较,显然用范德瓦耳斯方程得到的结果比用理想气体状态方程要准确得多。

范德瓦耳斯方程提供了一种实际气体的简化模型,常数  $a$ 、 $b$  又是从各种气体实测的  $pVT$  数据拟合得出。所以该方程在相当于几个兆帕斯卡(几十个大气压)的中压范围内,精度要比理想气体状态方程高。但是,该方程对实际气体提出的模型过于简化,故其计算结果还难以满足工程上对高压气体数值计算的需要。值得指出的是,范德瓦耳斯提出了从分子间相互作用力与分子本身体积两方面来修正其  $pVT$  行为的概念与方法,为建立某些更准确的实际气体状态方程奠定了一定的基础。

关于其他实际气体状态方程在此就不一一介绍了。