

▶ 高职高专“十一五”规划教材

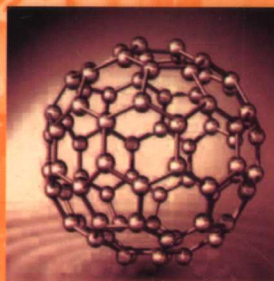
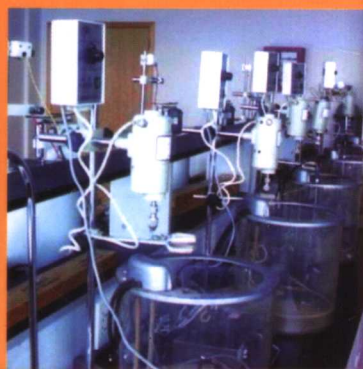


高校教材

Physical Physical Chemistry Chemistry

物理化学

主 编 王春雄
副主编 肖 利
王少芬



华东师范大学出版社

高职高专“十一五”规划教材

物理化学

主 编 王春雄
副主编 肖 利
王少芬

Physical Chemistry

华东师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 王春雄主编. —上海: 华东师范大学出版社, 2006. 6

ISBN 7-5617-4762-4

I. 物... II. 王... III. 物理化学-高等学校: 技术学校-教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 065883 号

高职高专“十一五”规划教材

物理化学

主 编 王春雄
组 稿 大中专教材事业部
项目编辑 朱建宝
文字编辑 殷华茹
封面设计 陆 弦
版式设计 蒋 克

出版发行 华东师范大学出版社
社 址 上海市中山北路 3663 号 邮编 200062
电 话 021-62450163 转各部 行政传真 021-62572105
网 址 www.ecnupress.com.cn www.hdsdbook.com.cn
市 场 部 传真 021-62860410 021-62602316
邮购零售 电话 021-62869887 021-54340188

印 刷 者 上海市崇明裕安印刷厂
开 本 787×1092 16开
印 张 15.5
字 数 362 千字
版 次 2006 年 8 月第一版
印 次 2006 年 8 月第一次
印 数 6 000
书 号 ISBN 7-5617-4762-4/O·169
定 价 26.00元(含实验)

出 版 人 朱杰人

(如发现本版图书有印订质量问题, 请寄回本社市场部调换或电话 021-62865537 联系)



前言

本教材是根据三年制高职高专的培养目标进行编写的。为了充分体现高职高专教育培养技术应用型人才的特点,本教材在内容的编排上深入浅出,语言通俗易懂,重点突出。在内容的取舍上,特别注重实用性,以必需、够用为度,避免繁杂的公式推导和数学计算,把教学重心放在阐明物理化学的基本原理及其应用上。在讲清一个知识点后,尽可能配合讲解一个例题,便于学生理解和掌握。

全书采用学习目标提示的形式,即在每章的开头列出该章应该掌握、理解或了解的内容,其目的是为了让学生知道每章的重点,便于学习和复习。

物理化学是一门难学的课程。为了让学生学得轻松,本教材增添了一些栏目,以便激发学生的学习积极性,提高学习兴趣。为了便于学生自学,每章后面附有基础题和拓展题,学生可根据自己的特点灵活选用。

对于本教材中的学生实验,各院校可根据各自专业的要求和实验条件选做。

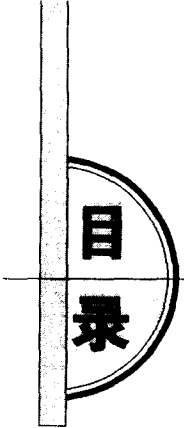
本书由湖南冶金职业技术学院王春雄主编。具体分工如下:王春雄编写绪论和第1、2、3、4章;湖南冶金职业技术学院肖利编写第5、6、10章及第11章中的实验2、10;长沙理工大学王少芬编写第7、8、9章及第11章的实验1、3、4、5、6、7、8、9、11。全书由王春雄统稿。

由于编者水平有限,书中难免有不当甚至错误之处,敬请读者批评指正。

编 者
2006 年 4 月

本书中用到的基本物理常量

真空中的光速	c	$(2.997\,924\,58 \pm 0.000\,000\,012) \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
元电荷(一个质子的电荷)	e	$(1.602\,177\,33 \pm 0.000\,000\,49) \times 10^{-19} \text{ C}$
普朗克常量	h	$(6.626\,075\,5 \pm 0.000\,004\,0) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
玻耳兹曼常数	k	$(1.380\,658 \pm 0.000\,012) \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
阿伏加德罗常数	N_A	$(6.022\,045 \pm 0.000\,031) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
真空介电常数	ϵ_0	$8.854\,188 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$
	$4\pi\epsilon_0$	$1.112\,650 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$
法拉第常数	F	$(9.648\,530\,9 \pm 0.000\,002\,9) \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
摩尔气体常数	R	$8.314\,510 \pm 0.000\,070 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$



目录

绪 论

0.1 物理化学的研究内容	(1)
0.2 物理化学研究方法	(2)
0.3 学习物理化学的要求及方法	(2)

第1章 气体的 p 、 V 、 T 关系

1.1 理想气体状态方程	(3)
1.2 理想气体混合物	(5)
1.3 气体的液化及临界参数	(7)
1.4 真实气体状态方程	(9)
目标检测	(10)

第2章 热力学第一定律

2.1 热力学基本概念	(13)
2.2 热力学第一定律	(15)
2.3 恒容热、恒压热、焓	(17)
2.4 热容	(18)
2.5 热力学可逆过程	(20)
2.6 相变化过程	(23)
2.7 化学反应的焓变	(25)
2.8 标准摩尔反应焓的计算	(27)
目标检测	(33)

第3章 热力学第二定律

3.1 热力学第二定律	(37)
3.2 卡诺循环	(38)
3.3 熵的概念	(41)
3.4 化学过程的熵变	(47)



3.5 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	(49)
3.6 纯物质的两相平衡	(53)
目标检测	(56)

第4章 多组分系统热力学

4.1 多组分系统的组成表示法	(59)
4.2 偏摩尔量	(60)
4.3 化学势	(62)
4.4 气体的化学势及逸度	(63)
4.5 拉乌尔定律与亨利定律	(65)
4.6 理想液态混合物	(67)
4.7 稀溶液的依数性	(70)
目标检测	(73)

第5章 化学平衡

5.1 化学反应的平衡常数和等温方程	(76)
5.2 多相化学平衡	(80)
5.3 化学反应标准平衡常数的测定和计算	(82)
5.4 化学反应标准平衡常数与温度的关系	(85)
5.5 影响理想气体化学平衡的因素	(87)
目标检测	(89)

第6章 相平衡

6.1 相平衡与相律	(93)
6.2 单组分系统相图	(96)
6.3 二组分理想液态混合物的气-液平衡相图	(97)
6.4 二组分真实液态混合物的气-液平衡相图	(99)
6.5 二组分液态部分互溶及完全不互溶系统的气-液平衡相图	(101)
6.6 二组分固态不互溶系统液-固平衡相图	(103)
6.7 二组分固态部分互溶系统液-固平衡相图	(105)
6.8 生成化合物的二组分凝聚系统相图	(106)
6.9 三元相图简介	(108)
目标检测	(109)

第7章 化学动力学

7.1 化学反应的反应速率及速率方程	(112)
7.2 反应速率方程的积分形式	(115)



7.3 速率方程的确定	(118)
7.4 化学反应速率与温度的关系	(120)
7.5 典型复合反应	(122)
7.6 复合反应速率的近似处理法	(125)
7.7 链反应	(127)
7.8 催化作用的通性	(128)
目标检测	(130)

第8章 界面现象

8.1 界面张力	(133)
8.2 弯曲液面的附加压力	(135)
8.3 固体表面	(138)
8.4 液-固界面	(141)
8.5 溶液表面	(144)
目标检测	(146)

第9章 电化学

9.1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律	(150)
9.2 离子的迁移数	(152)
9.3 电解质溶液的导电能力	(153)
9.4 电解质的平均离子活度因子及德拜-休克尔极限公式	(158)
9.5 可逆电池及其电动势的测定	(161)
9.6 原电池热力学	(163)
9.7 电极电势和液体接界电势	(166)
9.8 电极的种类	(170)
9.9 极化作用	(172)
9.10 电解时的电极反应	(174)
目标检测	(175)

第10章 胶体化学

10.1 胶体的分类、制备和净化	(179)
10.2 胶体的光学性质	(181)
10.3 胶体的动力性质	(182)
10.4 溶胶的电学性质	(185)
10.5 溶胶的稳定与聚沉	(186)
10.6 粗分散系统	(189)
目标检测	(191)



第 11 章 物理化学实验

11.1 热化学实验方法	(193)
实验 1 燃烧热的测定	(193)
实验 2 反应焓的测定	(198)
实验 3 凝固点降低法测定摩尔质量	(202)
11.2 平衡实验方法	(205)
实验 4 纯液体饱和蒸气压的测定	(206)
实验 5 双液系的气-液平衡相图	(209)
实验 6 二组分固-液相图的绘制	(212)
11.3 化学动力学实验方法	(214)
实验 7 乙酸乙酯皂化反应速率系数的测定	(215)
实验 8 旋光法测定蔗糖转化反应的速率系数	(217)
11.4 电化学实验方法	(221)
实验 9 原电池电动势的测定	(221)
11.5 表面化学与胶体化学实验方法	(224)
实验 10 最大气泡压力法测定溶液的表面张力	(224)
实验 11 电泳	(228)

参考文献	(231)
------------	-------

附录

附录 I 用于计算摩尔质量的相对原子质量	(232)
附录 II 物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵和标准摩尔 热容(100 kPa)	(233)
附录 III 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(25℃)	(238)



绪 论

0.1 物理化学的研究内容

化学是研究物质结构、性质与变化的科学。在研究过程中,人们已经注意到物理变化与化学变化之间的紧密联系。化学变化通常伴随着物理变化。例如,化学变化中有放热、吸热现象,有时还会发光和放电。这些放热、吸热、发光、放电现象,就是一种物理变化。反之,温度、压力、光、电等物理因素的作用也会影响化学反应的进行。例如,氢和氧的混合气体在 298.15 K 时不发生反应,当温度升至 973.15 K 发生爆炸生成水,同时出现声、光、热。同样是氢气和氧气,如果组成氢-氧燃料电池,在通常温度下也能发生反应生成水且有电流产生。反之,水在常温下通电可以电解生成氢气和氧气。人们在长期的实践过程中观察到这种现象的相互联系,并加以总结,逐步形成了一门独立的学科——物理化学。物理化学是从物质的物理现象和化学现象的联系入手来研究化学反应规律的一门学科。

物理化学研究的内容主要有以下三个方面。

1. 化学反应的方向和限度

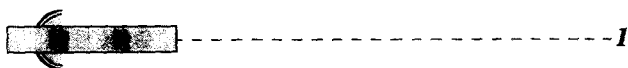
研究化学反应以及与之相关的相变化、表面现象和电现象等的方向、限度及其所伴随的能量得失等等,是物理化学研究内容的重要组成部分,即化学热力学。化学热力学基础应用热力学基本原理研究化学反应的方向和平衡的规律。

2. 化学反应速率和机理

平衡与速率是化学反应的两个最基本的问题。化学反应速率的大小,反应是如何进行的,外界条件(温度、压力、浓度、催化剂)对反应速率的影响,怎样有效地控制化学反应,抑制副反应的发生,使之按所需要的方向进行等等,这些问题的研究构成了物理化学的另一组成部分——化学动力学。化学动力学主要研究化学反应的速率和机理。

3. 物质的性质与微观结构的关系

无论过程的平衡规律还是速率规律都与物质的性质有关,而物质的结构与物质宏观性质的联系,构成了物理化学的第三个组成部分——物质结构。它是从微观的角度研究反应的本质问题。



0.2 物理化学研究方法

物理化学的研究方法,大致可分为热力学方法,统计力学方法和量子力学方法三类。

热力学方法是以大量质点所构成的体系为研究对象,在热力学第一定律和第二定律的基础上,经过严密的逻辑推理,得出某些热力学函数,用以判断过程的方向和限度,并导出平衡的条件以及外在条件(例如温度、压力、浓度等)对平衡的影响。本教材的化学平衡、相平衡、电化学等部分,采用热力学方法来研究。

为了进一步研究物质变化的内在原因,还需要从微观角度研究分子、原子结构及微观粒子的运动规律,这就要采用结构化学及量子化学来研究。在本教材中这部分内容不作要求。

0.3 学习物理化学的要求及方法

物理化学是化工、材料、轻工、冶金等专业的一门重要的基础课,因此必须把物理化学课程的学习放在十分重要的地位。学习本课程的基本要求是:

1. 掌握热力学基本概念,应用热力学的基本原理,对相应生产过程中的能量转化和平衡问题进行分析。
2. 初步掌握反应速率的概念以及各种因素对反应速率的影响。
3. 基本掌握物理化学的计算方法以及数据处理。
4. 掌握物理化学实验的基本原理和技能,要求正确使用仪器和设备。

为了学好物理化学课程,每位初学者都应该根据自己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读者学习时参考。

了解每章的学习要求,掌握各章节的重点和难点。重视每章的习题,习题是巩固和消化理论知识的重要手段,是培养学生独立思考,分析和解决问题能力的重要环节。解题应在复习课程内容的基础上进行,才能取得举一反三的效果。要认真做好实验,实验是理论联系实际的重要手段。实验要学会独立操作,认真观察,积极思考。这样既能加深对理论知识的理解,又能培养实际动手能力。物理化学是一门系统性、理论性较强的课程,它常常涉及到数学、物理和化学的知识,所以读者要自行复习。另外,物理化学各章节相互衔接,前后联系密切,学习过程中,应学会及时复习,力求融会贯通。



第 1 章 气体的 p 、 V 、 T 关系

学习目标

- 一、本章要掌握的核心内容：理想气体状态方程、分压和分体积定律。
- 二、本章要掌握的基本计算：根据理想气体状态方程、分压和分体积定律的计算。
- 三、本章要了解的其他内容：气体液化的规律及其临界状态的概念，真实气体与理想气体产生偏差的原因及有关真实气体状态方程式的应用。

物质的聚集状态一般有三种，即气态、液态和固态。无论物质处于哪一种聚集状态，都有许多宏观性质，如压力 p 、体积 V 、温度 T 、密度 ρ 、热力学能 U 等等。众多宏观性质中， p 、 V 、 T 是物理意义非常明确，又易于直接测量的基本性质。处于一定状态的物质，各种宏观性质都有确定的值和确定的关系，联系 p 、 V 、 T 之间关系的方程称为状态方程。与气体和液体相比，气体在改变压力和温度时，体积变化较大。因此一般的物理化学中只讨论气体的状态方程。

1.1 理想气体状态方程

1.1.1 理想气体状态方程

经过长期的实践和研究，人们发现并总结了一些低压气体所遵循的基本规律：

(1) 波义耳定律 在物质的量和温度恒定的条件下，气体的体积与压力成反比，即

$$pV = \text{常数} \quad (n, T \text{ 一定})$$

知识链接

波义耳，英国化学家、物理学家。他多才多艺，在化学、物理学、生理学等方面都有卓越贡献。他是用实验方法研究自然科学的先驱，并主张化学要建立在大量的实验观察基础上，对物质的化学变化要进行定量研究。1657 年到 1662 年间，在助手胡克的帮助下，波义耳制成了真空泵（称波义耳机），并发现了气体的压强与体积之间关系的定律，即波义耳定律。

(2) 盖-吕萨克定律 在物质的量和压力恒定的条件下,气体的体积与热力学温度成正比,即

$$\frac{V}{T} = \text{常数} \quad (n, p \text{ 一定})$$

(3) 阿伏加德罗定律 在相同的温度和压力下,相同物质的量的任何气体占有相同体积,即

$$\frac{V}{n} = \text{常数} \quad (T, p \text{ 一定})$$

将上述三个经验定律相结合,整理可得到如下的状态方程:

$$pV = nRT \quad (1.1.1a)$$

式(1.1.1a)称为理想气体状态方程。式中 p 的单位为 Pa, V 的单位为 m^3 , n 的单位为 mol, T 的单位为 K, R 称为摩尔气体常数,经过实验测定其值为: $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

因 $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ J}$, 故 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

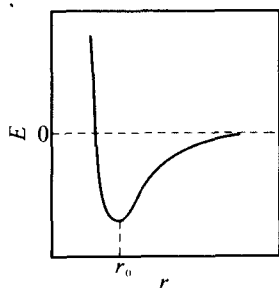
因为 $n = \frac{m}{M}$, 所以理想气体状态方程又可表示为:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1.1.1b)$$

1.1.2 理想气体模型

(1) 分子间力 无论以何种状态存在的物质,其内部的分子之间都存在着相互作用。

如图 1.1.1 所示,当两个分子相距较远时,它们之间几乎没有相互作用。随着 r 的减小,开始分子间表现为相互吸引作用,当 $r = r_0$ 时,吸引作用达到最大。分子进一步靠近时,则排斥作用很快上升为主导作用。



气体分子之间的距离较大,故分子间的相互作用较小。

(2) 理想气体模型 理想气体状态方程是由研究低压下气体的行为导出的,从极低压力下气体的行为出发,抽象出理想气体的概念。理想气体在微观上具有以下两个特征:① 分子之间无相互作用力;② 分子本身不占有体积。

理想气体可以看作是真实气体在压力趋于零时的极限情况,实际上是不存在的。但通常把较低压力下的气体作为理想气体处理。通常,在低于几千个千帕的压力下,理想气体状态方程往往能满足一般的工程计算需要。一般而言,易液化的气体如水蒸气、氨气、二氧化碳气等适用的压力范围要窄些;而难液化的气体如氢气、氦气、氮气、氧气等所适用的压力范围相对较宽。

1.2 理想气体混合物

将几种不同的纯理想气体混合在一起,即形成了理想气体混合物。本节讨论理想气体混合物的 p 、 V 、 T 关系。

1.2.1 混合物的组成

混合物常用的组成变量有 3 种。

(1) 摩尔分数 x 或 y 物质 B 的摩尔分数定义为

$$x_B(\text{或 } y_B) = \frac{n_B}{\sum_B n_B} \quad (1.2.1)$$

即物质 B 的摩尔分数等于 B 的物质的量与混合物的总的物质的量之比,显然, $\sum_B x_B = 1$ 或 $\sum_B y_B = 1$ 。本书中对气体混合物的摩尔分数用 y 表示,对液体混合物的摩尔分数用 x 表示,以便区分。

(2) 质量分数 w_B 物质 B 的质量分数定义为

$$w_B = \frac{m_B}{\sum_B m_B} \quad (1.2.2)$$

即物质 B 的质量分数等于 B 的质量与混合物的总质量之比,显然, $\sum_B w_B = 1$ 。

(3) 体积分数 φ_B 物质 B 的体积分数定义为

$$\varphi_B = \frac{x_B V_{m,B}^*}{(\sum_B x_B V_{m,B}^*)} \quad (1.2.3)$$

式中 $V_{m,B}^*$ 表示在一定温度、压力下纯物质 B 的摩尔体积。故物质 B 的体积分数等于混合前纯 B 的体积与混合前各纯组分体积总和之比,显然, $\sum_B \varphi_B = 1$ 。

1.2.2 理想气体状态方程在理想气体混合物中的应用

由于理想气体的 p 、 V 、 T 性质与气体的种类无关,所以对于理想气体混合物,它的 p 、 V 、 T 性质并不改变,只是 $pV = nRT$ 中的 n 此时代表的是混合物中总的物质的量。理想气体混合物的状态方程为:

$$pV = nRT = (\sum_B n_B)RT \quad (1.2.4a)$$

或

$$pV = \frac{m}{M_{\text{mix}}}RT \quad (1.2.4b)$$

式中 n_B 为混合物中某种气体的物质的量, m 为混合物的总质量, M_{mix} 为混合物的摩尔质量。
注意: 式中的 p 、 V 为混合物的总压及总体积。

混合物的摩尔质量定义为:

$$M_{\text{mix}} = \sum_B y_B M_B \quad (1.2.5)$$

式中 M_B 为混合物中某一组分 B 的摩尔质量。混合物的摩尔质量等于混合物中各物质的摩尔质量与其摩尔分数的乘积之和。

因混合物中任一物质 B 的质量 $m_B = n_B M_B$, 而 $n_B = y_B n$, 所以混合物的总质量 m 与 M_{mix} 有如下关系:

$$m = \sum_B m_B = \sum_B n_B M_B = n \sum_B y_B M_B = n M_{\text{mix}}$$

因此

$$M_{\text{mix}} = \frac{m}{n} = \frac{\sum_B m_B}{\sum_B n_B} \quad (1.2.6)$$

即混合物的摩尔质量又等于混合物的总质量除以混合物的总的物质的量。

式(1.2.5)和式(1.2.6)都可以用来计算混合物的摩尔质量 M_{mix} 。

1.2.3 道尔顿分压定律

对于混合气体, 无论是理想的还是非理想的, 都可用分压力的概念来描述其中某一种气体所产生的压力。分压力的数学定义为

$$p_B = y_B p \quad (1.2.7)$$

即混合气体中某一组分 B 的分压 p_B 等于它的摩尔分数 y_B 与总压力的乘积。

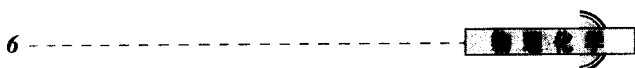
因 $\sum_B y_B = 1$, 所以各种气体的分压之和即等于总压:

$$p = \sum_B p_B \quad (1.2.8)$$

式(1.2.7)及式(1.2.8)对所有混合气体都适用。

对于理想气体混合物, 已有式(1.2.4a): $pV = (\sum_B n_B)RT$, 将 $y_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$ 以及分压的

定义式(1.2.7)代入, 可得



$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1.2.9)$$

即理想气体混合物中某一组分 B 的分压等于该组分单独存在于混合气体的温度 T 及总体积 V 的条件下所具有的压力。而混合气体的总压即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。这即为道尔顿定律,亦称为道尔顿分压定律或分压定律。

显然,道尔顿定律只适用于理想气体混合物。由于真实气体的分子之间是有相互作用的,且在混合气体中的相互作用不同于在纯气体中的,所以在压力相对较高时,这种差别不可忽略,此时混合物中某气体的分压将不等于它单独存在时的压力,故分压定律和式(1.2.9)都不再适用。

知识链接

化学在其兴起的过程中,无数的科学先驱者为这门学科奠定了理论基础,英国物理学家、化学家约翰·道尔顿就是其中的一位。

道尔顿既具有敏锐的理论思维头脑,又具有卓越的实验才能,尤其是在对原子的研究方面取得了非凡的成果,因而被称为“近代化学之父”,成为近代化学的奠基人。道尔顿非常重视对气体和气体混合物的研究。在研究中得出结论:混合气体的总压等于组成它的各种气体的分压之和。这就是著名的道尔顿分压定律。

1.3 气体的液化及临界参数

1.3.1 液体的饱和蒸气压

在一个密封容器中,当温度一定时,某一物质的气体和液体可达成一种动态平衡,即单位时间内由气体分子变为液体分子的数目与由液体分子变为气体分子的数目相同,宏观上说即气体的凝结速率与液体的蒸发速率相同。我们把这种状态称为气液平衡。处于气液平衡时的气体称为饱和蒸气,液体称为饱和液体。在一定温度下,与液体成平衡的饱和蒸气所具有的压力称为饱和蒸气压。

表 1.3.1 列出了水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压。由表 1.3.1 可知,不同物质在同一温度下可具有不同的饱和蒸气压,所以饱和蒸气压首先是由物质的性质所决定的。而对于同一种物质来说,不同温度下具有不同的饱和蒸气压,所以饱和蒸气压是温度的函数。由表 1.3.1 可以看出,饱和蒸气压是随温度的升高而急速增大的。当液体饱和蒸气压与外界压力相等时,液体沸腾,此时相应的温度称为液体的沸点。习惯上将 101.325 kPa 外压下的沸点称为正常沸点。

表 1.3.1 水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压

水		乙 醇		苯	
T/K	p^*/kPa	T/K	p^*/kPa	T/K	p^*/kPa
293.15	2.338	293.15	5.671	293.15	9.971 2
313.15	7.376	313.15	17.395	313.15	24.411
333.15	19.916	333.15	46.008	333.15	51.993
353.15	47.343	351.55	101.325	353.15	101.325
373.15	101.325	373.15	222.48	373.15	181.44
393.15	198.54	393.15	422.35	393.15	308.11

在一定温度下,在某一气液共存的系统中,如果蒸气的压力小于其饱和蒸气压,液体将蒸发变为气体,直至蒸气压力增至该温度下的饱和蒸气压,达到气液平衡为止。反之,如果蒸气的压力大于饱和蒸气压,则蒸气将部分凝结为液体,直至蒸气的压力降至该温度下的饱和蒸气压,达到气液平衡为止。只要压力不太高,有其他不溶于液体的惰性气体存在时液体的蒸发和气体的凝结也是如此。

1.3.2 临界参数

液体的饱和蒸气压随温度的升高而增大,因而温度越高,使气体液化所需的压力也越大。实验证明,每种液体都存在有一个特殊的温度,在该温度以上,无论加多大压力,都不可能使气体液化。我们把这个温度称为临界温度,以 T_c 或 t_c 表示。所以临界温度是使气体能够液化所允许的最高温度。

很显然,在临界温度以上,由于不再有液体存在,如以饱和蒸气压对温度作图,曲线将终止于临界温度。我们将临界温度 T_c 时的饱和蒸气压称为临界压力,以 p_c 表示。所以临界压力是在临界温度下使气体液化所需要的最低压力。在临界温度和临界压力下,物质的摩尔体积称为临界摩尔体积,以 $V_{m,c}$ 表示。临界温度,临界压力下的状态称为临界状态。

T_c , p_c , $V_{m,c}$ 统称为物质的临界参数,是物质的特性参数,某些纯物质的临界参数列于附录六中。

1.3.3 真实气体的 $p-V_m$ 图及气体的液化

一定条件下真实气体的液化过程以及存在着临界点的情况,可以从根据实验数据绘制的 $p-V_m$ 图上清楚地看出来。图 1.3.1 是纯气体 $p-V_m$ 示意图。图上每条曲线都是恒温线。 $p-V_m$ 恒温线一般可以划分为 $T > T_c$, $T < T_c$ 及 $T = T_c$ 三种类型。

(1) $T < T_c$, 以 T_1 恒温线为例,其中 $g'_1 g_1$ 段表示气体的摩尔体积随压力的增加而减小的情形。当压力增加到状态点 g_1 时,气体为饱和蒸气,体积为饱和蒸气的摩尔体积 $V_m(g)$ 。恒温继续压缩,气体开始不断液化,产生状态点为 l_1 的饱和液体,其摩尔体积为 $V_m(l)$ 。 $l_1 g_1$ 水平线段表示气-液两相共存时的情况。这时的摩尔体积是气-液两相共存时的摩尔体积。

