



普通高等院校“十二五”规划教材

物理化学 简明教程和实验

WULI HUAXUE

JIANMING JIAOCHENG HE SHIYAN

梅天庆 周一扬 编



国防工业出版社

National Defense Industry Press

普通高等院校“十二五”规划教材

物理化学简明教程和实验

梅天庆 周一扬 编



宁波大学00718419



国防工业出版社

内 容 简 介

本书介绍了物理化学中化学热力学和化学动力学的最基本的知识及其应用,包括气体的 pVT 关系、热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡、化学平衡、化学反应动力学基础以及相应的物理化学实验。本书以状态函数和动态平衡的概念为核心,着重于热力学原理和结论的准确运用。全书降低了对数学、物理和化学基础的要求,简化了热力学定律和一些方程式的推导,弱化了对结论的讨论,理解结论的局限性,有利于读者自学。

本书主要为中学化学基础较好、非化学化工类专业大学一年级学生建立理论化学基础知识而编写,也适合作为中等专业学校工艺专业和工业分析专业的教材,还可供技工学校、成人教育等师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

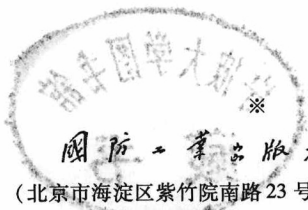
物理化学简明教程和实验/梅天庆,周一扬编. —北京:国防工业出版社,2011.7

普通高等院校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-118-07246-4

I. ①物... II. ①梅... ②周... III. ①物理化学—化学实验—高等学校—教材 IV. ①064—33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 116735 号



国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 246 千字

2011 年 7 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 26.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

前 言

针对非化学化工类专业学生并不从事化学研究和化工生产的特点,并考虑到各地高考模式的变革引起中学对化学课程的投入程度的不同,导致大学一年级学生中学化学基础的巨大差异,避免与中学化学的不必要的重复,以及各类专业、各个层次的学生对化学知识的不同的需求,南京航空航天大学公共化学教研组在学校、学院各级教学主管部门的支持下,对非化学化工类专业的公共化学课程进行了一些改革,取得了一定的成果。

本书主要为中学化学基础较好、非化学化工类专业大学一年级学生建立理论化学基础知识而编写。自 2005 年起,作为校内教材,在南京航空航天大学大学一年级的机械类强化班、电子类强化班、工科研究班等特色教育班内使用至今,并不断加以修改、补充和完善,受到了学生和后续课程教师的一致好评,现经再次修订,予以出版。

本书以较少的篇幅,介绍化学热力学和化学动力学的最基本的知识,以适应具有较好中学化学基础的学生的需求,有利于大学化学和中学化学的衔接;同时,也满足了非化学化工类、高职高专、成人教育等对化学知识要求不太高的专业对基础化学理论的需求。

本书内容包括化学热力学和化学动力学的最基本的知识及其应用:化学平衡、相平衡和相应的化学实验。

本书以状态函数和动态平衡的概念为核心,使读者掌握这两个基本概念,并能正确应用,特别是吉布斯函数的应用,例如在化学平衡和相平衡中分析和解决问题。

全书降低了对数学、物理和化学基础的要求,简化了热力学定律和一些方程式的推导,弱化了对结论的讨论,理解结论的局限性,着重于热力学原理和结论的准确运用和解决问题的能力,有利于读者自学。

本书由南京航空航天大学梅天庆和周一扬编写,其中,周一扬编写“第 7 章物理化学实验”,其余部分由梅天庆编写并且对全书进行统稿和定稿。

本书在编写过程中,得到了南京航空航天大学李澄教授的大力支持和帮助,在此,深表谢意。本书在编写过程中,还参阅了公开出版的相关教材的有关内容,在此向有关作者和出版社深表谢意。

限于编者的学识和水平,书中不当之处,敬请同行指正,欢迎读者多提宝贵意见和建议。

编者

2011 年 6 月于南京

目 录

绪论	1
第1章 气体	3
1.1 理想气体	3
1.2 分压定律和分体积定律	5
1.3 真实气体	9
思考题	12
习题	12
第2章 热力学第一定律	14
2.1 热力学基本概念和术语	15
2.2 热力学第一定律	18
2.3 恒容热、恒压热与焓	22
2.4 热容与显热的计算	24
2.5 可逆过程与最大功	26
2.6 热力学第一定律对理想气体的应用	30
2.7 热力学第一定律对相变过程的应用	34
2.8 化学反应热效应	36
2.9 盖斯定律	37
2.10 生成焓与燃烧焓	39
2.11 反应的焓变与温度的关系	49
思考题	51
习题	52
第3章 热力学第二定律	54
3.1 热力学第二定律	54
3.2 熵	56
3.3 pVT 变化过程的熵变的计算	60
3.4 相变化过程的熵变的计算	65
3.5 热力学第三定律和化学变化过程的熵变	66
3.6 吉布斯函数	69
3.7 恒温过程吉布斯函数变的计算	70
3.8 热力学基本方程	73
思考题	75
习题	75

第4章 相平衡	77
4.1 基本概念和术语	77
4.2 相律	79
4.3 单组分系统的相平衡	80
4.4 单组分系统的相图	83
4.5 二组分液态部分互溶系统的液—液平衡相图	87
4.6 简单二组分凝聚系统相图	89
思考题	91
习题	92
第5章 化学平衡	94
5.1 化学反应等温方程式和平衡常数	94
5.2 化学平衡常数和平衡组成的计算	99
5.3 温度对平衡常数的影响	115
5.4 其它因素对平衡组成的影响	117
思考题	121
习题	122
第6章 化学动力学基础	124
6.1 化学反应速率	125
6.2 化学反应速率方程	127
6.3 浓度对反应速率的影响	130
6.4 温度对反应速率的影响	136
6.5 催化剂的基本特征	140
思考题	143
习题	144
第7章 物理化学实验	147
7.1 实验一 摩尔气体常数 R 的测定	147
7.2 实验二 氯化铵生成焓的测定	149
7.3 实验三 醋酸解离平衡常数的测定	151
7.4 实验四 乙酸乙酯皂化反应速度常数的测定	153
7.5 实验五 部分互溶双液系相图	158
思考题	159
附录一 我国法定计量单位	161
附录二 元素的相对原子量表	163
附录三 非 SI 制单位换算表	164
附录四 基本常数表	165
参考文献	166

绪 论

1. 课程内容

任何一个化学反应总是与各种物理过程相联系的。例如发生一个化学反应时,总是有热量的吸收或放出、体积的变化引起能量的得失。另一方面,物理变化也可以导致化学反应的发生,影响化学反应的过程。例如温度的升高可以导致石灰石分解为生石灰,压力和浓度的变化可以改变原来已经处于平衡状态的反应物和生成物的量。

从研究化学现象与物理现象之间的联系入手,运用物理学的理论和实验方法,研究化学变化的一般理论问题的学科,叫做物理化学。由于它所研究的是普遍适用于各个化学分支的更本质的理论问题,因此曾经被称为理论化学。

物理化学这门学科,主要包含了以下分支学科。

(1) 化学热力学。研究物质的宏观变化(主要是相变化和化学变化)引起的能量转化以及变化的可能性问题,也就是在一定条件下变化的方向和限度问题。例如变化向什么方向进行,进行到什么程度为止,过程中的能量变化具体是多少,外界条件的改变对物质变化的方向和限度有什么影响等问题。

(2) 化学动力学。研究化学反应的速率和机理问题。例如化学反应的速率有多快,外界条件(浓度、温度、催化剂等)对反应速率有何影响,反应是如何进行的,如何控制反应进行的速率等。

(3) 结构化学。研究物质的性质与其结构之间的关系问题。例如物质的分子、原子的结构与物质的宏观性质的关系,从物质结构角度理解化学热力学和化学动力学的本质,利用物质结构的知识为合成人们所需性能的新材料提供方向和线索等。

本课程讨论物理化学中的化学热力学和化学动力学这两门最基本的分支学科中的最基本的内容,避免了与中学化学内容不必要的重叠,适合中学化学基础较好的非化学化工类专业的大学一年级学生作为基础课程学习。

本课程还配备了相关的实验内容,学生通过实验,验证上述基本理论,测定重要的热力学数据,训练实验基本操作和仪器的使用。

2. 研究方法

物理化学运用的物理学的理论和方法主要包括热力学、统计力学和量子力学。

(1) 热力学。研究以大量粒子组成的宏观系统,用宏观的方法,根据物理变化和化学变化过程中所产生的热和能量之间的普遍联系,得到热力学状态函数与热、能量和平衡状态的关系,对化学反应的方向和平衡条件做一般的判断,得出宏观物理因素对反应平衡影响的普遍规律。

(2) 统计力学。从微观系统的性质入手,从单个或少数粒子的运动规律,通过配分函数等个别分子、原子的微观数据来推断或计算出由大量粒子组成的宏观系统的热力学函数,得出该系统的宏观运动规律。

(3) 量子力学。研究以原子核、电子组成的微观系统,考察个别微观粒子的运动状态,将其运动的特点和基本规律应用于物质结构以及结构与性质的关系的研究中。

本课程主要采用热力学的方法,以热力学第一定律和热力学第二定律为基础,导出相平衡、化学平衡等理论。着重介绍热力学状态函数的应用,限于教学要求和篇幅,不介绍统计力学和量子力学的方法。

3. 课程的学习方法和要求

通过本课程的学习,应当培养一种理论思维的能力,就是要用热力学观点分析一个化学问题有无可能,用动力学观点分析其何时能实现。这种能力的培养,是其它课程所不能代替的。为了学好本课程,除了进行预习、抓住重点和善于及时总结等一般的学习方法以外,还需注意以下几点。

(1) 要注意逻辑推理的思维方法。任何逻辑推理方法,最重要的是前提,本课程中逻辑推理的前提就是基本原理、基本概念和基本假设。例如热力学中内能和熵作为状态函数存在是由热力学第一定律和第二定律这两种基本原理推理而得到的,并由此出发而得到一系列有用的结论。这是本课程的基本特点,而且在推理过程中很强调思维的严密性,所得结论都有一定的适用条件。这种训练对于培养学生获取知识和分析问题的能力是至关重要的。

(2) 要自己动手推导公式。本课程所涉及到的公式比较多,而且每个公式都有一个或几个适用条件,有一个条件没有考虑到就会使全部计算结果出错,这也是本课程使人感到难学的原因。解决这个难题的有效方法就是自己学会推导公式,实际上只要记住几个基本定义和几个基本公式,其它一切公式均可由此导出,而且在推导公式的过程中每一步所需增加的适用条件自然就产生了,最终所得公式的限制和适用条件很明确,不需要死记硬背。这种训练对于培养学生良好的思维习惯是必不可少的。

(3) 要多做练习题。学习本课程的目的在于运用,而做练习题则是理论联系实际的第一步,以此为基础,方可对所学的理论内容进行熟练的运用。练习题大致有以下几方面的内容,一是巩固所学的内容和方法的;二是正文中没有介绍,但运用所学内容可以推理进而得到某些结论的;三是从生产实际中抽提出来的一些问题,运用所学知识去解决它。要注意在复习好的基础上再动手做练习题。这种训练对于培养学生的思维能力,巩固所学内容并灵活运用是大有益处的。

(4) 要注重实验环节。通过实验,可以巩固和加强对基本理论、基本概念的理解,培养学生的动手能力和实验技能,为今后的学习和工作打下良好的基础。

(5) 要脚踏实地。物理化学是一门系统性和理论性都非常强的课程,对前面内容的理解和掌握是学好后面内容的重要基础。在学习物理化学课程的过程中,要常常回顾和总结所学内容,不能积累问题。如果没有一个踏踏实实的学习态度,不能按照课程进度理解和掌握课程的基本原理、基本概念,不能及时复习,不注意各章之间的联系,靠死记硬背、考前突击等被动凑合的方法是不可能学好物理化学这一门课程的。

第 1 章 气 体

物质通常以气态、液态和固态这三种聚集状态存在。物质由大量分子组成,分子每时每刻都在运动。由于运动分子之间距离的不同,分子间的作用力也不同。分子间距离越小,分子间作用力越强,分子的无规则运动程度越小;反之,分子的无规则运动程度越大。

气体分子间距离最大,分子间作用力最弱,其无规则运动程度最大。固体分子间距离最小,分子间作用力最强,分子只能在固定的平衡位置上振动。液体的分子间距介于气体和固体之间,液体分子没有固定的平衡位置,其分子间作用力比固体的弱,比气体的强。从宏观上看,气体可以无限制地膨胀,均匀地充满任意形状的容器,气体本身则没有确定的形状,而且容易被压缩。固体具有一定的形状和体积,且不易被压缩。而液体则具有一定的体积和流动性,其形状随容器的形状而定,且难以压缩。

气体和液体都可以流动,故统称为流体;液体和固体又统称为凝聚态物质。在三种聚集状态中,气体的结构最为简单,气体宏观性质研究比较多,开始的时间比较早,获得的规律也比较完整。液体的结构最复杂,人们对其认识相对较少。而固体虽然结构较为复杂,但物质内部粒子的排布的规律性较强,对它的研究也已经有了较大的进展。因此,了解气体及其变化规律是学习物理化学不可缺少的基础知识,本章重点讨论气体宏观性质 p (压力)、 V (体积)、 T (温度)及 n (物质的量)之间的变化规律。

1.1 理想气体

1.1.1 理想气体状态方程

描述气体状态的物理量主要有压力 p 、体积 V 、温度 T 、物质的量 n 四个宏观性质,它们之间是相互联系相互制约的。从 17 世纪中叶开始,波义耳(Boyle R)、盖-吕萨克(Gay J Lussac)、阿伏加德罗(Avogadro A)等学者研究了低压下($p < 1\text{MPa}$)某些气体的物质的量与它们的宏观性质之间的相互关系,得到了三个对于各种气体都普遍适用的经验定律。后来,人们把三个定律归纳为一个对于各种低压气体都能普遍适用的状态方程,即理想气体状态方程:

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

式中: p 为压力(Pa); V 为体积(m^3); n 为物质的量(mol); R 为摩尔气体常数,是一个对各种理想气体都普遍适用的比例常数,经实验测定,其值为 $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度,又称绝对温度(K)。

将式(1-1)中 n 移至左边,用 V_m 表示 V/n ,即摩尔体积,表示每摩尔气体所占有的体积,故理想气体状态方程可写为

$$pV_m = RT \quad (1-2)$$

因为 $n = m / M$, 即气体物质的量等于气体质量与其摩尔质量之比, 故可得理想气体状态方程的另一形式

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-3)$$

式中: m 为气体质量(kg); M 为气体摩尔质量(kg/mol)。

结合密度的定义 $\rho = m / V$, 故式(1-3)又可写成理想气体状态方程的另一种形式

$$pV = \left(\frac{\rho V}{M}\right)RT$$

$$\text{即} \quad \rho = \frac{pM}{RT} \quad (1-4)$$

式中: ρ 为气体密度(kg/m³)。

通常, 当气体的压力不太高, 温度不太低的时候, p 、 V 、 T 、 n 四个量中如果已知三个, 就可以利用理想状态方程求出另一个量的值。

【例 1.1.1】 体积为 100dm³ 的钢瓶盛有温度为 9.85℃ 的氧气, 当钢瓶内气体的压力从 1013.25kPa 降为 101.325kPa 时, 用去多少氧气?

解: 使用前后, 钢瓶的体积是不变的, 温度也可视为不变。

$$T = 273.15 + 9.85 = 283\text{K}$$

由式(1-3)得

$$m = \frac{MpV}{RT}$$

因此, 使用前钢瓶内氧气的质量为

$$m_1 = \frac{Mp_1V}{RT}$$

使用后钢瓶内氧气的质量为

$$m_2 = \frac{Mp_2V}{RT}$$

所以, 用去氧气的质量为 $\Delta m = m_1 - m_2 = \frac{(p_1 - p_2)VM}{RT}$

$$\text{即} \quad \Delta m = \frac{(1013.25 - 101.325) \times 10^3 \times 100 \times 10^{-3} \times 32.00 \times 10^{-3}}{8.314 \times 283} = 1.240\text{kg}$$

【例 1.1.2】 两只容积相等的烧瓶中装有压力为 100kPa 的空气, 烧瓶之间有细管相通(管内体积可忽略不计), 两只烧瓶都浸在 100℃ 的沸水中。若将一只烧瓶(A 瓶)浸入 0℃ 的冰水中, 另一只(B 瓶)仍然浸在沸水中, 试求瓶内气体的压力。

解: 始态和末态两只烧瓶体积不变, 瓶内气体总量也没有变化, 压力应有变化, 但是两只烧瓶内的压力应该相等。

始态
$V_A = V_B = V; V_A + V_B = 2V$
$p_1 = 100 \text{ kPa}$
$T_{A1} = T_{B1} = T_1;$
$T_1 = 100 + 273.15 = 373.15\text{K}$
$n_{A1} + n_{B1} = n_1; n_1 = n_2 = n$

→

末态
$V_A = V_B = V; V_A + V_B = 2V$
$p_2 = ?$
$T_{A2} = 273.15\text{K};$
$T_{B2} = 100 + 273.15 = 373.15\text{K}$
$n_{A2} + n_{B2} = n_2; n_1 = n_2 = n$

由理想气体状态方程式(1-1)可得含有 p_2 的关系式:

$$n_{A2} = \frac{p_2 V_A}{RT_{A2}} \quad n_{B2} = \frac{p_2 V_B}{RT_{B2}}$$

$$n = \frac{p_2 V}{R} \left(\frac{1}{T_{A2}} + \frac{1}{T_{B2}} \right) \quad (1-5)$$

再根据始态条件,列出含有 V 的关系式:

$$p_1 (2V) = nRT_1 \quad (1-6)$$

联立(1-5)和(1-6)两式,整理得

$$p_2 = \frac{2p_1}{T_1 \left(\frac{1}{T_{A2}} + \frac{1}{T_{B2}} \right)} = \frac{2 \times 100 \text{ kPa}}{373.15 \text{ K} \times \left(\frac{1}{273.15 \text{ K}} + \frac{1}{373.15 \text{ K}} \right)} = 84.53 \text{ kPa}$$

此题进而可求得两只烧瓶中的空气的物质的量的比值。

1.1.2 理想气体的概念

在温度较高、压力较低条件下,运用理想气体状态方程可以得到较好的计算结果。重要的是不管什么气体都可以适用,在公式中没有与气体性质有关的参数。这实际上是一种理想化行为,于是,人们就用式(1-1)定义理想气体的模型:在任何温度、任何压力时都服从式(1-1)的气体称为理想气体,式(1-1)称为理想气体状态方程。

由式(1-1)可知,在温度较高、压力较低的时候,一定量的气体所占有的体积相对较大,于是,气体分子本身的体积与气体分子运动的空间相比是可以忽略不计的。另一方面,由于气体分子运动的空间比较大,也就是说,气体分子间的平均距离很远,分子间的相互作用力也就可以忽略不计。基于上述两方面的原因,不同性质的气体在温度较高、压力较低时就表现出共同的 pVT 关系,即服从理想气体状态方程 $pV = nRT$ 。换句话说,在任何温度、任何压力时都服从式(1-1)的气体,必然具备以下两个基本性质:

(1) 分子本身没有体积,是一些理想化的质点。

(2) 分子之间没有相互作用力,是一些独立运动的孤立质点,不会液化。

这样一个模型显然是假设的、理想化的,因此称为理想气体。不过,在温度较高(一般为常温以上)、压力较低时(一般为几兆帕以下),真实气体的分子间距很大,作用力很小,分子本身体积与气体体积相比可以忽略不计,这时真实气体可以看作理想气体。因此,用理想气体概念导出的有关公式,计算真实气体的物理量,可以满足一般工程计算的需要。

【例 1.1.3】 某空气压缩机每分钟吸入压力为 101.325 kPa、温度为 26.85℃ 的空气 30 m³,压缩后排出的空气压力为 202.650 kPa、温度为 86.85℃,问每分钟排出的空气体积是多少?

解:吸入量 n_1 = 排出量 n_2 , 据 $pV = nRT$, 得

$$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$$

$$\text{所以 } V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{p_2 T_1} = \frac{101.325 \text{ kPa} \times 30 \text{ m}^3 \times (86.85 + 273.15) \text{ K}}{202.650 \text{ kPa} \times (26.85 + 273.15) \text{ K}} = 18.0 \text{ m}^3$$

1.2 分压定律和分体积定律

1.2.1 分压定律

通常,各种气体能以任何比例均匀地混合而形成混合气体,如空气就是由氮气、氧气、

二氧化碳和水以及稀有气体等组成的。在混合气体中,任一组分都对容器的器壁施以压力,混合气体中所有组分气体共同作用于单位面积容器壁上的力,称为混合气体的总压力,简称气体压力。在一定温度、一定体积时,对于单位面积容器壁而言,某种组分气体对其施加的力,就是该组分气体的分压力。换句话说,同温同压下混合气体某组分单独存在时所具有的压力,就是该组分气体的分压力,简称分压。

设有 A、B 两种气体,其物质的量分别为 n_A 、 n_B ,分别盛于体积为 V 的容器中,温度为 T ,压力分别为 p_A 和 p_B ,在恒温条件下,将一种气体注入盛放另一种气体的容器中,得到混合气体,其物质的总量为 n ,其压力为 p (图 1-1)。

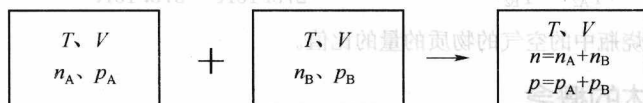


图 1-1 总压和分压示意图

在混合气体的压力不高时,实验测得混合气体的总压力 p 为同温同压下 A、B 两种气体单独存在时的分压力之和,即

$$p = p_A + p_B \quad (1-7)$$

这称为道尔顿(Dalton)分压定律,简称分压定律,其通式为

$$p = p_A + p_B = \sum p_i \quad (1-8)$$

式中: p_i 为组分 i 的分压(Pa)。

分压定律适用于低压混合气体,用理想气体状态方程可以推出分压定律数学表达式。据式(1-1),有

$$p_A = \frac{n_A RT}{V}$$

$$p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$p = \frac{n RT}{V} = \frac{n_A + n_B}{V} RT$$

由此可得式(1-7)和式(1-8)。

用理想气体状态方程计算混合气体中组分气体的 pVT 关系,得

$$p_A V = n_A RT$$

$$p_B V = n_B RT$$

$$p_i V = n_i RT \quad (1-9)$$

以式(1-9)中各式除以式(1-1),得

$$p_A / p = n_A / n$$

$$p_B / p = n_B / n$$

.....

$$p_i / p = n_i / n \quad (1-10)$$

式中: n_i/n 为混合气体中某组分气体 i 的摩尔分数, 也就是某组分气体的物质的量与混合气体的物质的量的比值, 一般用 y_i 表示。

$$y_i = n_i / n \quad (1-11)$$

显然, 混合气体中各个组分气体的摩尔分数的总和应当等于 1, 即

$$y_A + y_B + \cdots + y_i = 1 \quad (1-12)$$

将式(1-11)代入式(1-10), 可得通式

$$p_i = y_i p \quad (1-13)$$

式(1-13)是分压定律的另一表达式, 说明在混合气体中, 某组分气体的分压是该组分的摩尔分数和混合气体总压的乘积。分压定律是适用于理想气体的定律, 真实气体只有在低压下其行为接近理想气体时才适用。

【例 1.2.1】 氯乙烯、氯化氢和乙烯的混合气体中, 各组分的摩尔分数分别为 0.89、0.09 和 0.02。在恒定压力 101.325kPa 下, 用水吸收其中的氯化氢, 所得混合气体中增加了分压为 2.670 kPa 的水蒸气。求洗涤后的混合气体中氯乙烯及乙烯的分压力。

解: 由于在原来的混合气体中, 氯乙烯、氯化氢和乙烯之间的比例关系是确定的, 而在新的混合气体中, 氯化氢已被除去, 但是氯乙烯和乙烯之间的比例关系仍然保持不变, 因此, 可作为计算的依据。在新的混合气体中:

$$p(\text{氯乙烯} + \text{乙烯}) = 101.325 - 2.670 = 98.655 \text{ kPa}$$

$$p(\text{氯乙烯}) = 98.655 \times 0.89 / (0.89 + 0.02) = 96.487 \text{ kPa}$$

$$p(\text{乙烯}) = 98.655 \times 0.02 / (0.89 + 0.02) = 2.168 \text{ kPa}$$

1.2.2 分体积定律

与分压的概念类似, 混合气体中某组分气体 i 单独存在, 并且与混合气体的温度、压力相同时所具有的体积, 称为混合气体中组分气体 i 的分体积, 用 V_i 表示。

设有 A、B 两种气体, 其物质的量分别为 n_A 、 n_B , 分别盛于体积为 V_A 和 V_B 的可变体积容器(例如带活塞的气缸)中, 温度为 T , 压力为 p , 在恒温恒压条件下, 将两气体混合, 混合气体物质的量为 n 、压力为 p 、体积为 V 如图 1-2 所示。

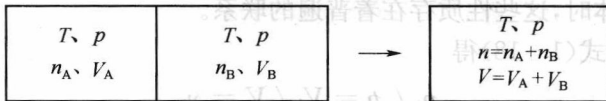


图 1-2 总体积和分体积示意图

在混合气体的压力不高时, 实验测得混合气体的总体积 V 为同温同压下 A、B 两种气体单独存在时的分体积之和, 即

$$V = V_A + V_B \quad (1-14)$$

这称为阿玛格(Amagat)分体积定律, 简称分体积定律, 其通式为

$$V = V_A + V_B = \sum V_i \quad (1-15)$$

式中: V_i 为组分 i 的分体积(m^3)。

分体积定律适用于低压混合气体, 用理想气体状态方程可以推出分体积定律数学表

达式。

据式(1-1),有

(1-1)

$$V_A = n_A RT / p$$

$$V_B = n_B RT / p$$

(1-1)

$$V = \frac{n}{p} RT = \frac{n_A + n_B}{p} RT$$

由此可得式(1-14)和式(1-15).

用理想气体状态方程计算混合气体中组分气体的 pVT 关系,得

$$pV_A = n_A RT$$

$$pV_B = n_B RT$$

.....

$$pV_i = n_i RT \quad (1-16)$$

以式(1-16)中各式除以式(1-1),得

$$V_A / V = n_A / n$$

$$V_B / V = n_B / n$$

.....

$$V_i / V = n_i / n \quad (1-17)$$

将式(1-11)代入式(1-17),可得通式

$$V_i = y_i V \quad (1-18)$$

式(1-18)是分体积定律的另一表达式,说明在混合气体中,某组分气体的分体积是该组分的摩尔分数和混合气体总体积的乘积。和分压定律一样,分体积定律也是适用于理想气体的定律,真实气体只有在低压下其行为接近理想气体时才适用。

1.2.3 压力分数、体积分数和摩尔分数的相互关系

前面引出的混合气体的分压、分体积和摩尔分数都是混合气体的性质。当混合气体可近似看做理想气体时,这些性质存在着普遍的联系。

由式(1-13)和式(1-18)得

$$p_i / p = V_i / V = y_i \quad (1-19)$$

式 1-19 表明:对于理想气体或低压下的真实气体,其混合气体中组分气体的压力分数、体积分数和摩尔分数三者是等值的。

值得注意的是:混合气体中组分气体的压力分数 p_i / p 是针对混合气体确定的温度和体积而言的,此时,组分气体与混合气体具有相同的温度和体积;同样,混合气体中组分气体的体积分数 V_i / V 是针对混合气体确定的温度和压力而言的,此时,组分气体与混合气体具有相同的温度和压力。对于任何一个组分气体,不能同时讨论分压力和分体积,例如, $p_A V_A = n_A RT$ 就是错误的。

【例 1.2.2】 氯乙烯、氯化氢和乙烯的混合气体中,各组分的摩尔分数分别为 0.89、0.09 和 0.02。在恒定压力 101.325 kPa 下,用水吸收其中的氯化氢,所得混合气体中增加了分压为 2.670 kPa 的水蒸气。求 1m³ 洗涤后的混合气体中氯乙烯及乙烯的分体积。

解:由于在原来的混合气体中,氯乙烯、氯化氢和乙烯之间的比例关系是确定的,而在新的混合气体中,氯化氢已被除去,但是氯乙烯和乙烯之间的比例关系仍然保持不变,因此,可用来作为计算的依据。在新的混合气体中:

$$p(\text{氯乙烯} + \text{乙烯}) = 101.325 - 2.670 = 98.655 \text{ kPa}$$

$$p(\text{氯乙烯}) = 98.655 \times 0.89 / (0.89 + 0.02) = 96.487 \text{ kPa}$$

$$p(\text{乙烯}) = 98.655 \times 0.02 / (0.89 + 0.02) = 2.168 \text{ kPa}$$

$$y(\text{氯乙烯}) = 96.487 / 101.325 = 0.9523$$

$$y(\text{乙烯}) = 2.168 / 101.325 = 0.02140$$

$$V(\text{氯乙烯}) = 0.9523 \times 1 = 0.9523 \text{ m}^3$$

$$V(\text{乙烯}) = 0.02140 \times 1 = 0.02140 \text{ m}^3$$

1.3 真实气体

理想气体状态方程和道尔顿分压定律、阿玛格分体积定律等都是理想气体的定律,真实气体只有在低压下才能遵循这些规律。真实气体在温度较低、压力较高的情况下,气体密度增加,分子之间的距离减小,分子之间的相互作用力和分子本身的体积都不能忽略不计,因此,真实气体在直接应用这些理想气体的定律时,将产生较大的偏差。这就必须考察真实气体的 p 、 V 、 T 关系。

1.3.1 真实气体对理想气体的偏差

根据理想气体状态方程(1-1)可知,一定量的理想气体在一定温度时, p 、 V 乘积等于常数,即 pV 不随压力 p 的改变而变化。因此,据式(1-2),若以 pV_m 为纵坐标、以 p 为横坐标作图,在一定温度时, $pV_m - p$ 的关系应当是一条平行于横轴的直线,但实际情况并非如此。图 1-3 为理想气体和几种真实气体的 $pV_m - p$ 等温线。

从图 1-3 中可以看出,理想气体 $pV_m - p$ 关系在图上为一水平直线,它在 0°C 时的 pV_m 值为 $2271.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$,不随气体的压力而变化,而真实气体则偏离该直线。例如,对于 CH_4 的等温线,气体的压力开始增大时, pV_m 值逐渐减小;随着压力的继续增大, pV_m 值达到最低点后又逐渐增大,并在 40 MPa 左右达到理想气体的 pV_m 计算值,其后,随压力的增大,偏离理想气体的程度越来越大。对于 H_2 的等温线,当压力增大时, pV_m 值一直增大,没有出现最低点,这是 H_2 在 0°C 时的情况。如果将温度降低, H_2 的等温线也会像 CH_4 在 0°C 时的等温线一样,出现最低点。事实上,每一种气体的 pV_m 值随压力的变化都与温度有关,只要温度足够低, $pV_m - p$ 关系曲线都与 CH_4 在 0°C 时的相似。

真实气体对理想气体产生偏差的原因主要有两方面。

(1) 理想气体分子本身没有体积,但真实气体的分子体积确实存在,只是在温度较高、压力较低时气体十分稀薄,气体本身的体积与它的运动空间相比可以忽略不计而已。而在压力较高、温度较低时,气体分子本身的体积就不能忽略了。

(2) 理想气体分子之间没有作用力,而真实气体分子之间确有作用力存在,而且以分子间吸引力为主。在温度较高时,由于分子运动激烈,分子运动的动能较大,分子间的作用力相对而言可以忽略。另一方面,在压力较低时,气体密度较小,分子间距较大,分子间引力也可忽略不计。然而在温度较低、压力较高时分子间的作用力就不能忽略了。

1.3.2 范德华方程

如前所述,真实气体与理想气体的偏差来源于理想气体的两项基本假设:一是理想气体的分子本身的体积为零;二是理想气体分子之间的作用力为零。当这两项不能视为零时,偏差就产生了。1881年,范德华(Vander Waals)在前人研究的基础上,从理论上考虑到真实气体与理想气体行为的偏差。他在修正理想气体状态方程时,在体积和压力项上分别提出了两个修正因子 a 和 b ,从而使该状态方程在较低温度、较高压力时也能够适用于多数真实气体。

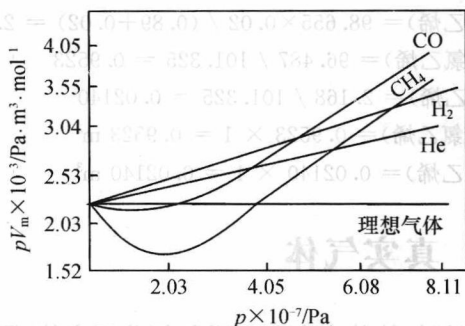


图 1-3 理想气体和几种真实气体的 $pV_m - p$ 等温线(0°C)

1. 对体积修正

由于理想气体的分子是体积为零的质点,因此,式(1-2)中的 V_m 应当是指 1mol 气体分子自由活动的空间。对于真实气体而言,因为分子本身有体积,所以 1mol 气体分子自由活动的空间已不是 V_m ,而是要从 V_m 中减去一个反映气体分子自身体积的修正量 b 。也就是说,1mol 真实气体分子自由活动的空间应为 $(V_m - b)$,常数 b 与气体的种类有关,可通过实验测定,一般为 1mol 真实气体分子自身体积的 4 倍左右。

2. 对压力修正

式(1-2)中的 p 是指分子间无引力时,气体分子碰撞容器的器壁所产生的压力。但是真实气体分子之间存在相互作用力,而且在一般情况下表现为吸引力。在气体内部,一个分子受到周围分子的吸引力作用,由于周围分子的分布均匀,该分子所受的吸引力合力为零,见图 1-4 中分子“①”。而靠近器壁的气体分子,所受到的吸引力分布不均匀,合力不为零,见图 1-4 中分子“②”。这个合力指向气体内部,称为内压力。

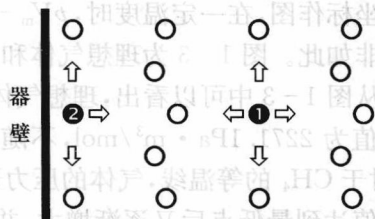


图 1-4 分子间引力对压力的影响

由于内压力的存在,真实气体对器壁所产生的压力比理想气体的要小。内压力的大小取决于碰撞单位面积器壁上的分子的数量和每一个碰撞器壁的分子所受到的指向气体内部拉力的大小。这两个因素都与气体的密度成正比,因此,内压力与气体的密度的平方成正比。气体的密度又与气体的摩尔体积成反比,所以,内压力与气体的摩尔体积的平方成反比。范德华设比例系数为 a ,把 (a/V_m^2) 称为分子的内压力,它反映了分子间引力对气体压力所产生的影响。若真实气体表现出来的压力为 p ,换算为没有引力时(作为理想气体)的压力应该为 $p + a/V_m^2$ 。

综合上述两项修正,用 $(V_m - b)$ 代替理想气体状态方程中的 V_m ,以 $(p + a/V_m^2)$ 代替理想气体状态方程中的 p ,即得范德华方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-20)$$

范德华方程式中的 a 和 b 是与气体种类有关的物性常数,统称为气体的范德华常数。它们分别与气体分子间作用力和分子体积的大小有关。表 1-1 中列出了部分气体的范德华常数。

表 1-1 部分气体的范德华常数

气体种类	$a \times 10^3$ $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^6$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	气体种类	$a \times 10^3$ $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^6$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
H ₂	24.76	26.61	H ₂ O	553.6	30.49
N ₂	140.8	39.13	NH ₃	422.5	37.07
O ₂	130.8	31.83	CO ₂	364.0	42.67
Cl ₂	657.9	56.22	CH ₄	228.3	42.78

在压力为几兆帕的范围内,使用范德华方程往往可得到比理想气体状态方程更为精确的结果,但是在压力更高时,范德华方程的计算结果与实验值存在较大偏差。此时,可采用适应压力范围更高的其它真实气体状态方程来计算。

从范德华方程可以看出,当真实气体的温度较高、压力较低时,体积以及摩尔体积就比较大,两个修正项的影响就比较小。在极限情况下,气体体积无限大,范德华方程就回归到理想气体状态方程式。

1.3.3 压缩因子

前面所讨论的范德华方程物理意义明确,适应的压力范围比理想气体状态方程广,但是对于不同种类的真实气体,需要有各自的范德华常数才能进行计算,比较麻烦。后来的研究者提出的各种真实气体状态方程,虽然适应的压力范围比较广,精度比较高,但是方程更为复杂,计算也不简便。因此,在工程计算中,希望有更为简捷的方法。于是,人们在理想气体状态方程中引入校正因子 Z ,校正真实气体与理想气体的偏差,使其可以利用理想气体状态方程进行计算。这样,借助于校正因子和理想气体状态方程,真实气体状态方程可以表述如下:

$$pV = ZnRT \quad (1-21)$$

$$\text{或} \quad pV_m = ZRT \quad (1-22)$$

式中: Z 为校正因子,或称为压缩因子。

由式(1-21),得

$$Z = \frac{nRT}{pV} \quad (1-23)$$

压缩因子 Z 的量纲为 1。很显然, Z 的大小反映了真实气体对理想气体的偏差程度,即

$$V_{\text{真实}} = Z \frac{nRT}{p} = ZV_{\text{理想}} \quad (1-24)$$

对于理想气体,在任何温度和任意压力条件下, $Z=1$,即 $V_{\text{真实}}=V_{\text{理想}}$ 。