

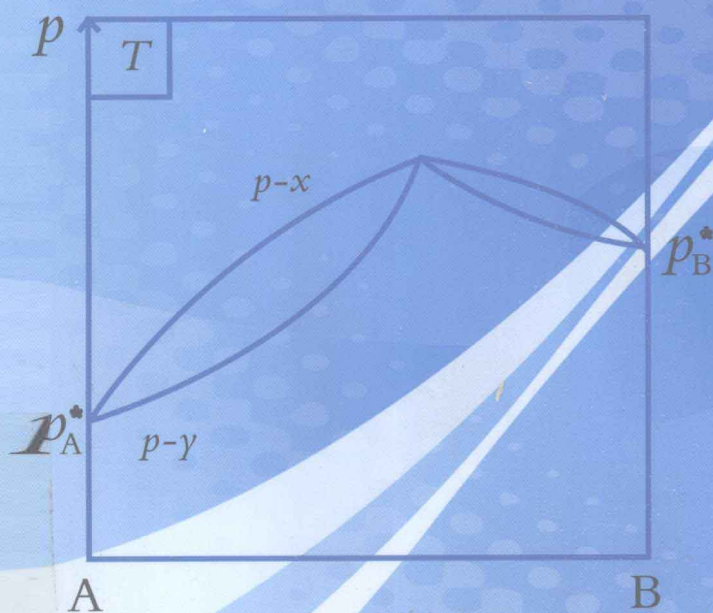
★ 高等学校教材

★ 国家级网络教育精品课程配套教材

物理化学

张庆轩 杨国华 张志庆 编

Physical
Chemistry



化学工业出版社

★ 高等学校教材

★ 国家级网络教育精品课程配套教材

物理化学

张庆轩 杨国华 张志庆 编

Physical
Chemistry



化学工业出版社

· 北京 ·

本书根据高等工科院校近化学化工类专业的特点,在阐明基本原理的基础上,注重理论与实践的结合。本书对热力学内容作了较大的调整,主要内容有气体、化学热力学基础、多组分系统热力学与相平衡、化学平衡、电化学、化学反应动力学、表面现象与胶体分散系统等。

本书可作为高等工科院校近化学化工类各专业的教材,也可供有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/张庆轩,杨国华,张志庆编. —北京:化学工业出版社,2011.10
高等学校教材
国家级网络教育精品课程配套教材
ISBN 978-7-122-12435-7

I. 物… II. ①张…②杨…③张… III. 物理化学-高等学校-教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 197520 号

责任编辑:宋林青
责任校对:陶燕华

文字编辑:孙凤英
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 18 字数 454 千字 2012 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:32.00 元

版权所有 违者必究

前 言

物理化学是材料、地质、储运、轻工等专业学生的一门重要的基础课。该课程系统性、理论性强，概念抽象、公式繁多，因此初学者往往由于难以与实际应用结合而感到理解困难。我们在多年物理化学课程建设的基础上，参考近年来物理化学最新的教学和科研成果，同时结合近化学、化工类专业的特点，编写了这本适用于少学时的工科物理化学教材。

编写本教材总体的指导思想是力图做到简明扼要、重点突出，并注重理论知识的实际应用。在各章节内容的编排上，按基础知识、能力扩展、综合应用三个层次架构教学内容体系，突出物理化学的方法原理以及与生产实际的结合。为便于学生学习，各章节对核心内容作了简要介绍，提出对本章的基本要求。各章均附有自测题和习题，便于学生通过必要的练习，掌握基本概念和理论，并拓展灵活运用能力。

本书共 7 章，包括气体、化学热力学基础、多组分系统热力学与相平衡、化学平衡、电化学、化学反应动力学、表面现象与胶体分散系统。第 1、2、4、5、6 章由张庆轩编写，第 3 章由杨国华编写，第 7 章由张志庆编写。全书由张庆轩统稿和定稿。

本书可作为高等院校近化学、化工类专业学生的物理化学教材，也可作为其他专业学生及从事相关工作的工程技术人员的参考用书。

本书在编写过程中，得到了中国石油大学（华东）物理化学教研室各位老师及化学工业出版社的大力支持和帮助，在此谨致感谢。

由于我们水平有限，书中疏漏和不妥之处在所难免，敬请同行专家和读者批评指正。

编者
2011 年 9 月

目 录

第 1 章 气体	1
§ 1.1 理想气体状态方程	1
1.1.1 低压气体的经验定律	1
1.1.2 理想气体状态方程	2
1.1.3 理想气体的定义及微观模型	3
§ 1.2 道尔顿分压定律和阿马格分体积定律	4
1.2.1 混合气体的组成及平均摩尔质量	4
1.2.2 分压力定义和道尔顿分压定律	5
1.2.3 分体积定义和阿马格 (Amagat) 分体积定律	5
§ 1.3 真实气体状态方程	6
1.3.1 真实气体的非理想行为	7
1.3.2 范德华方程	8
1.3.3 真实气体的其他状态方程	8
§ 1.4 真实气体的液化与临界状态	10
1.4.1 CO_2 气体液化过程的 p - V_m 等温曲线	10
1.4.2 临界状态及真实气体液化的条件	11
1.4.3 超临界流体及应用	12
§ 1.5 普遍化压缩因子图	13
1.5.1 对比参数及对应状态原理	13
1.5.2 压缩因子 Z 及其物理意义	13
1.5.3 Z 值的求法——普遍化压缩因子图	14
第 2 章 化学热力学基础	19
§ 2.1 基本概念	19
2.1.1 系统和环境	20
2.1.2 状态和状态函数	20
2.1.3 热力学平衡态	21
2.1.4 过程与途径	21
2.1.5 热和功	22
§ 2.2 热力学第一定律	23
2.2.1 热力学能	24
2.2.2 热力学第一定律	24
2.2.3 焓 (H)	25
2.2.4 理想气体的热力学能和焓	25
2.2.5 定容热和定压热	26
§ 2.3 热容及单纯变温过程热的计算	27
2.3.1 热容定义	27
2.3.2 定容摩尔热容和定压摩尔热容	27
2.3.3 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 的关系	28

2.3.4	热容与温度的关系	28
2.3.5	单纯变温过程热的计算	28
§ 2.4	可逆过程及可逆体积功的计算	30
2.4.1	可逆过程及其特点	30
2.4.2	可逆过程体积功计算	32
2.4.3	卡诺循环	35
§ 2.5	节流膨胀过程	37
2.5.1	焦耳-汤姆逊 (Joule-Thomson) 实验	37
2.5.2	节流膨胀过程的 ΔU 和 ΔH	38
2.5.3	焦耳-汤姆逊系数	38
§ 2.6	热力学第二定律	38
2.6.1	自发过程的共同特征	39
2.6.2	热力学第二定律的经典表述	39
§ 2.7	熵函数	40
2.7.1	熵函数及熵变定义	40
2.7.2	热力学第二定律的数学式——克劳修斯不等式	42
2.7.3	熵增加原理与熵判据	42
2.7.4	熵的物理意义	43
§ 2.8	亥姆霍兹函数与吉布斯函数	43
2.8.1	亥姆霍兹 (Helmholz) 函数	44
2.8.2	吉布斯 (Gibbs) 函数	45
§ 2.9	热力学函数间的重要关系式	46
2.9.1	热力学函数间的关系式	46
2.9.2	热力学的基本公式	46
2.9.3	麦克斯韦 (J. C. Maxwell) 关系式	47
§ 2.10	物理过程热力学函数变的计算	49
2.10.1	单纯 pVT 变化过程热力学函数变的计算	49
2.10.2	混合过程热力学函数变的计算	51
2.10.3	相变过程热力学函数变的计算	52
§ 2.11	化学反应过程热力学函数变的计算	55
2.11.1	化学反应过程热的计算	55
2.11.2	化学反应过程熵变的计算	60
2.11.3	反应的标准摩尔吉布斯函数变计算	62
第 3 章	多组分系统热力学与相平衡	69
§ 3.1	组成表示法	69
3.1.1	B 的物质的量分数	70
3.1.2	B 的物质的量浓度 (简称 B 的浓度)	70
3.1.3	B 的质量分数	70
3.1.4	溶质 B 的组成标度	70
§ 3.2	偏摩尔量和化学势	71
3.2.1	偏摩尔量的定义	72
3.2.2	偏摩尔量的集合公式	72
3.2.3	偏摩尔量之间的函数关系	74
3.2.4	化学势定义	74
3.2.5	化学势与温度、压力的关系	75

3.2.6	理想气体化学势表示式	75
3.2.7	化学势判据及应用	76
§ 3.3	拉乌尔定律和亨利定律	76
3.3.1	拉乌尔 (Raoult) 定律	77
3.3.2	亨利 (Henry) 定律	77
3.3.3	拉乌尔定律和亨利定律的微观解释	77
§ 3.4	理想液态混合物	78
3.4.1	理想液态混合物的定义和微观特征	78
3.4.2	理想液态混合物中各组分的化学势	79
3.4.3	理想液态混合物的混合性质	79
§ 3.5	理想稀溶液	80
3.5.1	理想稀溶液的定义	81
3.5.2	理想稀溶液中溶剂和溶质的化学势	81
3.5.3	稀溶液的依数性	83
3.5.4	溶质在不同稀溶液相中的分配——分配定律	85
§ 3.6	逸度与活度	86
3.6.1	纯真实气体的化学势——逸度概念	87
3.6.2	真实液态混合物中组分 B 的化学势和活度	87
3.6.3	真实溶液中溶剂和溶质的化学势	88
§ 3.7	相律	90
3.7.1	基本概念	90
3.7.2	相律	91
3.7.3	相律的应用	91
§ 3.8	单组分系统相图	93
3.8.1	相图制作	93
3.8.2	相图解析	94
3.8.3	复杂单组分相图	94
3.8.4	克拉佩龙方程	95
§ 3.9	二组分系统气液平衡相图	97
3.9.1	二组分理想液态混合物气液平衡相图	97
3.9.2	二组分真实液态混合物的气液平衡相图	100
3.9.3	二组分液态部分互溶系统的气液平衡相图	101
3.9.4	二组分完全不互溶系统——水蒸气蒸馏	103
§ 3.10	液-固平衡相图	104
3.10.1	固相完全不互溶系统固液相图——熔点-组成图	105
3.10.2	固相部分互溶系统固液相图	108
3.10.3	固相完全互溶系统固液相图	108
3.10.4	复杂固液系统相图分析	109

第 4 章	化学平衡	121
§ 4.1	化学反应的平衡条件	121
§ 4.2	理想气体化学反应的等温方程与平衡常数	122
4.2.1	理想气体化学反应的等温方程	122
4.2.2	化学反应标准平衡常数	123
4.2.3	理想气体反应系统平衡常数表示方法	125
§ 4.3	复相化学平衡	126

§ 4.4 化学反应平衡常数的计算及其应用	128
4.4.1 平衡常数的测定方法	128
4.4.2 平衡常数的计算	129
4.4.3 化学平衡常数的应用——平衡组成的计算	129
4.4.4 同时反应平衡组成的计算	132
§ 4.5 温度及其他因素对理想气体化学平衡的影响	133
4.5.1 化学反应等压方程——温度对化学平衡的影响	133
4.5.2 化学反应等压方程的积分式及其应用	134
4.5.3 压力对化学平衡的影响	136
4.5.4 惰性气体对化学平衡的影响	137
§ 4.6 其他系统的化学平衡	138
4.6.1 真实气体反应的化学平衡	138
4.6.2 液态混合物中的化学平衡	138
§ 4.7 化学反应平衡的应用实例	139
4.7.1 合成氨反应的化学平衡	139
4.7.2 烃类热解过程中的化学平衡	139
4.7.3 生活中的化学平衡	140

第5章 电化学

§ 5.1 电解质溶液的导电机理及法拉第定律	146
5.1.1 导体的分类	147
5.1.2 电解质溶液的导电机理	147
5.1.3 法拉第定律	147
§ 5.2 电导、电导率和摩尔电导率	148
5.2.1 电导与电导率	149
5.2.2 摩尔电导率	149
5.2.3 电导的测定	149
5.2.4 摩尔电导率与浓度的关系	151
5.2.5 离子独立运动定律	151
5.2.6 电导测定的应用	152
§ 5.3 强电解质溶液的活度和活度因子	153
5.3.1 平均离子活度及平均离子活度因子	153
5.3.2 离子强度	155
5.3.3 德拜-休克尔极限公式	155
§ 5.4 可逆电池的条件	156
5.4.1 可逆电池的条件	156
5.4.2 可逆电池的书写方法	157
§ 5.5 可逆电池热力学	157
5.5.1 由可逆电池电动势计算电池反应的摩尔吉布斯函数变	158
5.5.2 由可逆电池电动势及其温度系数求反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ 和 $\Delta_r S_m^\circ$	158
5.5.3 计算原电池可逆放电时的反应热	158
5.5.4 能斯特 (Nernst) 方程	158
5.5.5 计算电池反应的平衡常数	159
§ 5.6 电极电势和电极种类	160
5.6.1 电池电动势的形成	161
5.6.2 电极电势	161

5.6.3	可逆电极的种类	164
§ 5.7	原电池设计	166
5.7.1	原电池的设计方法	166
5.7.2	化学原电池设计实例	167
5.7.3	浓差原电池设计实例	168
5.7.4	液体接界电势的消除	168
§ 5.8	电极极化现象	169
5.8.1	分解电压	170
5.8.2	电极的极化	171
5.8.3	极化现象产生的原因	171
5.8.4	超电势和极化曲线	172
§ 5.9	电解时的电极反应	173
5.9.1	反应顺序规则	173
5.9.2	计算实例	174
§ 5.10	金属的电化学腐蚀与防护	175
5.10.1	金属腐蚀的分类	175
5.10.2	金属的电化学腐蚀原理	175
5.10.3	钢铁的腐蚀	176
5.10.4	金属腐蚀的防护	176
第 6 章	化学反应动力学	185
§ 6.1	化学反应速率的表示方法	185
6.1.1	化学反应速率的惯用表示法	185
6.1.2	用反应进度定义化学反应速率	186
6.1.3	反应速率的测定方法	187
§ 6.2	化学反应的速率方程	187
6.2.1	化学反应的速率方程	188
6.2.2	基元反应及其速率方程的建立	188
6.2.3	反应分子数、反应级数、反应速率常数	189
§ 6.3	简单级数的反应	189
6.3.1	零级反应	190
6.3.2	一级反应	191
6.3.3	二级反应	193
6.3.4	n 级反应	195
§ 6.4	反应级数的测定	196
6.4.1	积分法 (或尝试法)	197
6.4.2	微分法	198
6.4.3	半衰期法	200
6.4.4	孤立法 (过量浓度法)	201
§ 6.5	几种典型的复杂反应	202
6.5.1	对峙反应	202
6.5.2	平行反应	204
6.5.3	连续反应	205
§ 6.6	温度对反应速率的影响	207
6.6.1	反应速率与温度关系的几种类型	207
6.6.2	反应速率常数与温度关系	207

§ 6.7 链反应及复合反应速率的近似处理方法	210
6.7.1 链反应一般特征	210
6.7.2 直链反应和支链反应	211
6.7.3 链反应速率方程的建立方法——稳态近似法及平衡态近似法	211
§ 6.8 催化反应简介	214
6.8.1 催化剂加速反应的原因	214
6.8.2 催化反应的特点	215
§ 6.9 非等温反应动力学的处理方法	216
6.9.1 线性升温动力学方程	216
6.9.2 动力学模式函数 $f(c)$ 的确定	216
6.9.3 动力学方程的求解方法	217
6.9.4 温度积分的近似解	217
第 7 章 表面现象与胶体分散系统	226
§ 7.1 表面的基本概念	226
7.1.1 表面吉布斯 (Gibbs) 函数	227
7.1.2 液体的表面张力	227
7.1.3 溶液的表面吸附	228
§ 7.2 表面活性剂	229
7.2.1 表面活性剂的分类	229
7.2.2 表面活性剂缔合系统	230
7.2.3 表面活性剂的 HLB 值	230
7.2.4 表面活性剂的性能及应用	232
§ 7.3 固体表面的吸附	235
7.3.1 吸附作用	236
7.3.2 物理吸附和化学吸附	236
7.3.3 吸附曲线	236
7.3.4 吸附等温式	238
§ 7.4 液体对固体的润湿	240
7.4.1 润湿角与杨氏方程	240
7.4.2 铺展	241
§ 7.5 弯曲液面的特性	241
7.5.1 弯曲液面的附加压力	242
7.5.2 毛细现象	243
7.5.3 弯曲液面的蒸气压与 Kelvin 公式的应用	243
§ 7.6 胶体的分类与制备	245
7.6.1 胶体的概念	245
7.6.2 胶体的分类	246
7.6.3 胶体的制备	246
7.6.4 溶胶的净化	247
§ 7.7 溶胶	248
7.7.1 溶胶的性质	248
7.7.2 溶胶的胶团结构	250
7.7.3 溶胶的稳定与聚沉	250
§ 7.8 乳状液与微乳液	253
7.8.1 乳状液的定义与分类	253

7.8.2	乳状液的稳定与破乳	254
7.8.3	乳状液的应用	256
7.8.4	微乳液	256
§ 7.9	高分子溶液	257
7.9.1	高分子的分子量	258
7.9.2	高分子溶液的渗透压	258
7.9.3	高分子溶液的黏度	259
§ 7.10	凝胶	259
7.10.1	凝胶的制备	260
7.10.2	凝胶的稳定性	261
7.10.3	凝胶的特性	261
附录		268
附录一	国际单位制	268
附录二	希腊字母表	269
附录三	基本物理常数	270
附录四	换算因子	270
附录五	元素的相对原子质量表 (1997)	270
附录六	某些物质的临界参数	271
附录七	某些气体的范德华常数	272
附录八	某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	272
附录九	某些有机物的标准摩尔燃烧焓 (标准压力 $p^{\ominus}=100\text{kPa}$, 25°C)	273
附录十	某些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 及摩尔定压热容 (标准压力 $p^{\ominus}=100\text{kPa}$, 25°C)	274
参考文献		277

第 1 章 气 体

宏观物质是由大量微观粒子（分子、原子等）聚集而成的，通常有气、液、固三种不同的聚集状态。气体和液体统称为流体，液态和固态称为凝聚相。不同外界条件下的同一种物质以及相同外界条件下的不同物质可以处于不同的聚集状态。在特定的外界条件下，还可以产生超导态、等离子态等一些具有特殊性质的物质聚集状态。

气态在物质相态中占有重要地位。描述气体所处状态的最基本宏观可测量是温度 T 、压力 p 、体积 V 及数量（物质的量 n 、质量 m ）和组成（如物质的量分数 x_B ）等性质，而在进行相关计算时，常常需要用到气体的 pVT 关系数据。对于组成一定的气体，其基本的宏观可测量之间的关系满足方程 $f(p, V, T, n) = 0$ ，称为气体的状态方程。本章重点讨论理想气体（pg）和真实气体（rg）状态方程的建立及应用。

§ 1.1 理想气体状态方程

核心内容

1. 低压气体的经验定律

波义尔定律：在物质的量 n 和温度 T 恒定的条件下，气体的体积与压力成反比。

$$pV = C_1$$

盖-吕萨克定律：在物质的量 n 和压力 p 恒定的条件下，气体的体积与其热力学温度成正比。

$$V/T = C_2$$

阿伏伽德罗定律：在相同的温度 T 、压力 p 下，相同体积的任何气体所含有的分子数相同。

$$V/n = V_m = C_3$$

2. 理想气体状态方程

严格遵守低压气体经验定律的气体，称为理想气体。其状态方程：

$$pV = nRT$$

理想气体的微观模型：分子间相互作用力为零，分子本身不占有体积。

工业生产中所处理的物质常常为气体，在对气体 pVT 关系研究的基础上，得到了低压下气体的一些经验定律，并由此推导出理想气体状态方程，抽象出理想气体的微观模型。理想气体状态方程是对气体 pVT 关系最简单也是最重要的一种近似处理方法。

1.1.1 低压气体的经验定律

1662 年，波义尔（R. Boyle）提出：在物质的量 n 和温度 T 恒定的条件下，气体的体积与压力成反比，即气体的体积与压力之积为常数，称为 Boyle 定律，用公式表示为

$$pV=C_1 \quad (1.1.1)$$

1802 年, 盖-吕萨克 (J. Gay-Lussac) 提出: 在物质的量 n 和压力 p 恒定的条件下, 气体的体积与其热力学温度成正比, 即气体的体积与其热力学温度之比为常数, 称为 Gay-Lussac 定律, 用公式表示为

$$V/T=C_2 \quad (1.1.2)$$

1811 年, 阿伏伽德罗 (A. Avogadro) 提出: 在相同的温度 T 、压力 p 下, 相同体积的任何气体所含有的分子数相同, 即任何气体的体积与其物质的量之比为常数, 称为 Avogadro 定律, 用公式表示为

$$V/n=V_m=C_3 \quad (1.1.3)$$

即在相同的温度、压力下, 任何气体的摩尔体积都相同。

三个实验定律都仅适用于低压条件下的真实气体, 真实气体的压力越低, 三实验定律与实际数据就越吻合。

1.1.2 理想气体状态方程

通过低压下真实气体的经验定律可推导出理想气体状态方程。

纯气体的体积与压力、温度及物质的量之间的关系写成函数形式, 可表示为

$$V=f(p, T, n)$$

全微分

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT+\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} dn$$

气体物质的量一定时

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT \quad (1.1.4)$$

根据 Boyle 定律, 即式 (1.1.1), 得 $V=\frac{C_1}{p}$, 则有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n}=-\frac{C_1}{p^2}=-\frac{V}{p} \quad (1.1.5)$$

根据 Gay-Lussac 定律, 即式 (1.1.2), 得: $V=C_2 T$, 有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}=C_2=\frac{V}{T} \quad (1.1.6)$$

式 (1.1.5) 和式 (1.1.6) 代入式 (1.1.4), 得

$$dV=-\frac{V}{p}dp+\frac{V}{T}dT \quad \text{或} \quad \frac{dV}{V}=-\frac{dp}{p}+\frac{dT}{T} \quad (1.1.7)$$

式 (1.1.7) 进行不定积分, 得

$$\ln V+\ln p=\ln T+C$$

若取气体的物质的量为 1mol, 则体积写作 V_m , 常数写作 $\ln R$, 得到

$$pV_m=RT \quad (1.1.8a)$$

两边同时乘以物质的量 n , 得到

$$pV=nRT \quad (1.1.8b)$$

式 (1.1.8a)、式 (1.1.8b) 称为理想气体状态方程。其中, R 称为气体的普适常数。实验测定结果表明, 不同类型的真实气体仅在 $p \rightarrow 0$ 时才严格符合 $pV_m=RT$ 的定量关系, R 才有

定值。由真实气体 pV_m-p 曲线外推至 $p \rightarrow 0$, 求出 R 值为

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.08206 \text{ atm}^\bullet \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

理想气体状态方程的其他形式

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1.1.8c)$$

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (1.1.8d)$$

式中, m 为气体的质量; M 为气体的摩尔质量; ρ 为气体的密度。

1.1.3 理想气体的定义及微观模型

以三实验定律为基础推导得出的理想气体状态方程, 给出了 $p \rightarrow 0$ 条件下真实气体所处状态的 pVT 定量关系, 在任何温度、压力下均符合 $pV = nRT$ 关系的气体称为理想气体。

依据理想气体的定义, 理想气体需要在任何温度、压力下均符合理想气体状态方程, 注意这里强调的是任何温度、压力。由理想气体状态方程可知, 温度一定条件下, 当压力 $p \rightarrow \infty$ 时, 此时气体体积 $V \rightarrow 0$, 表明理想气体可无限压缩, 这要求分子应不占有空间; 同样, 温度一定条件下, $p \propto \frac{n}{V}$, 表明理想气体的压力大小仅取决于单位体积内的分子数, 而和分子之间的距离无关, 这要求分子之间应无相互作用力。因此我们可以抽象出理想气体的微观模型: 分子间相互作用力为零, 分子本身不占有体积, 即可将分子视为质点。

需要说明的是, 理想气体是依据真实气体在低压下的行为抽象出来的理想模型, 自然界中不存在理想气体。我们知道, 任何分子均有大小, 且无论物质以何种状态存在, 其分子之间都存在着相互作用力, 这种作用力称为范德华 (van der Waals) 力。分子之间的相互作用力既可能为分子之间的相互吸引力, 也可能为相互排斥力, 这取决于分子之间的距离。但是当真实气体的压力 $p \rightarrow 0$ 时, 分子之间的距离无穷大, 分子之间的相互作用趋于零, 此时分子本身所占体积与气体分子自由活动的空间体积相比可忽略不计, 因而分子可近似看做是没有体积的质点。

通常高温、低压下的真实气体可视为理想气体, 宏观上其 pVT 关系近似满足理想气体状态方程。理想气体状态方程乃是对真实气体 pVT 关系的一种最简单的近似处理方法, 至于真实气体压力在多大范围内可以使用理想气体状态方程进行 pVT 计算, 取决于真实气体的种类和性质以及对计算结果所要求的精度。一般易液化的气体, 如水蒸气、氨气、二氧化碳等适用的压力范围要窄些; 而难液化的气体, 如氦气、氢气、氮气、氧气等所适用的压力范围相对较宽。

【例 1.1.1】 在体积 V 相同的两个球形容器中充以气体, 两容器中间以细管相通。当把两容器同时浸入 100°C 的沸水中时, 球内压力为 0.05MPa ; 然后将其中一个浸入 0°C 的冰水中, 另一个仍浸在沸水中, 问此时球内压力应为多大?

解: 考虑到两次实验时整个容器内气体总物质的量并没有改变, 即 $n_1 = n_2$

由理想气体状态方程, 则 $\frac{p_1 \times 2V}{RT_1} = \frac{p_2 V}{RT_1} + \frac{p_2 V}{RT_2}$, 代入数据得

$$\frac{0.05 \times 2V}{8.314 \times (273.15 + 100)} = \frac{p_2 V}{8.314 \times (273.15 + 0)} + \frac{p_2 V}{8.314 \times (273.15 + 100)}$$

求解得 $p_2 = 0.043\text{MPa}$

【例 1.1.2】 用管道输送天然气, 当输送压力为 200kPa 、温度为 25°C 时, 管道内天然

① $1\text{atm} = 101325\text{Pa}$, 下同。

气的密度为多大? 假设天然气可看作是纯的甲烷气。

解: 甲烷的摩尔质量 $M_{\text{甲烷}} = 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由理想气体状态方程得

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{200 \times 10^3 \times 16.04 \times 10^{-3}}{8.314 \times (25 + 273.15)} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1.294 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

即该管道内天然气的密度为 $1.294 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

【例 1.1.3】 恒温 300K, 钢瓶中气体的压力 1.80MPa, 从中放出部分气体, 压力变为 1.60MPa。已知放出的气体在体积为 20 dm^3 的抽空容器中压力为 0.10MPa, 试求钢瓶的体积? 设钢瓶中的气体可视为理想气体。

解: 设钢瓶的体积 V , 开始时钢瓶中压力为 p_1 , 气体物质的量为 n_1 , 放出部分气体后压力为 p_2 , 剩余气体物质的量为 n_2 , 放出气体的物质的量为 n_3 , 体积 V_3 , 压力 p_3 , 则 $n_3 = n_1 - n_2$

由理想气体状态方程
$$\frac{p_1 V}{RT} - \frac{p_2 V}{RT} = \frac{p_3 V_3}{RT}$$

$$V = \frac{p_3 V_3}{p_1 - p_2} = \left(\frac{0.10 \times 10^6 \times 20 \times 10^{-3}}{(1.80 - 1.60) \times 10^6} \right) \text{ m}^3 = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 10 \text{ dm}^3$$

即钢瓶的体积为 10 dm^3 。

§ 1.2 道尔顿分压定律和阿马格分体积定律

核心内容

1. 分压力定义和道尔顿分压定律

组分 B 的分压力 p_B 等于其在混合气体中物质的量分数 x_B 与总压力 p 的乘积。混合气体的总压力等于各组分单独处于混合气体的温度、体积条件下所产生的分压力的总和, 称为道尔顿分压定律。

2. 分体积定义和阿马格分体积定律

低压混合气中某组分 B 单独存在于混合气体的温度、压力条件下所具有的体积 V_B 称为组分 B 的分体积。混合气体的总体积等于各组分单独处于混合气体的温度、压力条件下所产生的分体积的总和, 称为阿马格分体积定律。

道尔顿 (Dalton) 和阿马格 (Amagat) 对于混合气体的 pVT 关系进行了系统的研究, 引入分压力和分体积概念, 对实验数据进行归纳总结, 得出了低压条件下混合气体总压力与分压力及混合气体总体积与分体积关系的经验定律。

1.2.1 混合气体的组成及平均摩尔质量

设有 k 种气体混合, 若用物质的量分数 (也称摩尔分数) 表示混合气体的组成, 则组分 B 的物质的量分数 x_B 可表示为:

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_{j=1}^k n_j} \quad (1.2.1)$$

混合气的平均摩尔质量与各纯气体的摩尔质量以及其组成有关, 若组分 B 的摩尔质量为 M_B , 定义混合气体的平均摩尔质量为:

$$\bar{M}_{\text{mix}} = \sum_{B=1}^k x_B M_B \quad (1.2.2)$$

1.2.2 分压力定义和道尔顿分压定律

(1) 分压力定义

在总压力为 p_{mix} 的混合气体中, 定义组分 B 的分压力 p_B 等于其在混合气体中物质的量分数 x_B 与总压力 p 的乘积, 表示为:

$$p_B \stackrel{\text{def}}{=} x_B p_{\text{mix}} \quad (1.2.3a)$$

注意式(1.2.3a) 可适用于真实混合气体和理想混合气体。对于理想混合气体, 组分 B 的分压力还可表示为:

$$p_B = p_{\text{mix}} x_B = \sum_{j=1}^k n_j \frac{RT_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} \times \frac{n_B}{\sum_{j=1}^k n_j} = \frac{n_B RT_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} \quad (1.2.3b)$$

即理想混合气体中组分 B 的分压力 p_B 等于 B 组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下所产生的压力。

(2) 道尔顿 (Dalton) 分压定律

1810 年, 道尔顿总结出低压混合气体的总压力与各组分分压力定量关系的经验定律, 即: 混合气体的总压力等于各组分单独处于混合气体的温度、体积条件下所产生的分压力的总和, 称为道尔顿分压定律, 用公式表示为:

$$p_{\text{mix}} = p_1 + p_2 + \cdots + p_k = \sum_{B=1}^k p_B \quad (1.2.4)$$

道尔顿分压定律理论上只适用于理想混合气体, 但对于低压下的真实混合气体也可以近似使用。在真实气体压力较高时, 混合气体中各组分之间的相互作用与纯气体中的不同, 压力越高, 这种差别越大, 因此, 混合气体中组分的分压不等于它单独存在时的压力, 所以道尔顿定律不再适用。

1.2.3 分体积定义和阿马格 (Amagat) 分体积定律

(1) 分体积定义

低压混合气体中某组分 B 单独存在于混合气体的温度、压力条件下所具有的体积 V_B 称为组分 B 的分体积, 用公式表示为

$$V_B = \frac{n_B RT_{\text{mix}}}{p_{\text{mix}}} \quad (1.2.5)$$

(2) 阿马格分体积定律

阿马格总结出低压混合气体的总体积与各组分分体积定量关系的经验定律, 即: 混合气体的总体积等于各组分单独处于混合气体的温度、压力条件下所产生的分体积的总和, 称为阿马格分体积定律, 用公式表示为

$$V_{\text{mix}} = \sum_{B=1}^k V_B \quad (1.2.6)$$

由道尔顿分压定律和阿马格分体积定律可得到以下推论

$$\frac{V_B}{V_{\text{mix}}} = x_B = \frac{p_B}{p_{\text{mix}}} \quad (1.2.7a)$$

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{p_A}{p_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{x_A}{x_B} \quad (1.2.7b)$$

【例 1.2.1】 恒温 300K 下, 将一定量 A 气体充入体积为 100dm³ 的抽空容器中, 压力为 0.05MPa, 试求 A 气体的物质的量; 若再向容器中充入 1.5mol 的 B 气体, 求混合气体的总压力 p_{mix} , 此时 A 气体的分压力是多少? (设 A、B 气体均可视为理想气体)

解: 由理想气体状态方程, A 气体的物质的量

$$n_A = \frac{pV}{RT} = \frac{0.05 \times 10^6 \times 100 \times 10^{-3}}{8.314 \times 300} (\text{mol}) = 2.0 (\text{mol})$$

混合气体的总压力

$$\begin{aligned} p_{\text{mix}} &= \frac{(n_A + n_B)RT}{V} = \frac{(2.0 + 1.5) \times 300 \times 8.314}{100 \times 10^{-3}} (\text{Pa}) \\ &= 0.087 \times 10^6 (\text{Pa}) = 0.087 (\text{MPa}) \end{aligned}$$

充入 B 气体后, 由于混合气体的温度和体积不变, 因此 A 气体的分压力不变, 仍为 0.05MPa。

【例 1.2.2】 今有 300K、104365Pa 的湿烃类混合气体 (含水蒸气的烃类混合气体), 其中水蒸气的分压为 25.5mmHg (1mmHg=133.322Pa, 下同)。今欲得到 1000mol 脱除水蒸气后的干烃类混合气体, 试求从湿烃类混合气体中除去的水的物质的量以及所需湿烃类混合气体的初始体积为多少?

解: 对湿烃类混合气体

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{干烃}}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{mix}} - p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{干烃}}}$$

$$\text{则脱除的水的物质的量 } n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{mix}} - p_{\text{H}_2\text{O}}} n_{\text{干烃}} = \frac{25.5 \times 1000}{\frac{104365 \times 760}{101325} - 25.5} (\text{mol}) = 33.7 (\text{mol})$$

所需湿烃类混合气体的初始体积为

$$V_{\text{mix}} = \frac{(n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{干烃}})RT_{\text{mix}}}{p_{\text{mix}}} = \frac{(33.7 + 1000) \times 8.314 \times 300}{104365} (\text{m}^3) = 24.7 (\text{m}^3)$$

§ 1.3 真实气体状态方程

核心内容

1. 真实气体的非理想行为

真实气体分子间存在作用力、分子本身有体积, 两者共同作用, 导致真实气体偏离理想气体。分子间作用力使真实气体较理想气体易压缩, 而分子体积的存在导致真实气体较理想气体难压缩。

2. 范德华方程

范德华以硬球为分子模型, 对理想气体状态方程进行修正。①体积修正: 将真实气体体积扣除气体分子本身占有的体积而得到气体自由运动的体积, 即理想气体体积。②压力修正: 真实气体压力加上分子间引力所产生的内压力即为理想气体的压力。范德华方程为

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

a 、 b 为真实气体的特性常数, 与物性有关, 称为范德华常数。

理想气体是一种抽象模型, 反映了各种真实气体在压力趋于零时的共性。随着压力的增