

高等学校“十一五”规划教材

物 理 化 学

Wuli Huaxue

陈丙义 郑海金 主编

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

物 理 化 学

主 编 陈丙义 郑海金
副主编 苏 箐 张艳花 李晓燕

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本教材保持传统《物理化学》教材的框架,针对工科专业少学时特点,遵循必需、够用的原则,在参考国内外有关教材的基础上编写了这本《物理化学》教材。该教材适当删减了数学推导,突出了物理化学理论的实际应用。全书除绪论外,共分9章,内容包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、相平衡、电化学、表面现象、胶体化学和化学动力学基础。每章都设有内容提要、学习要求,并有适量的思考题和习题,便于学生学习。另外,为开阔学生视野,每章后面都配有选读材料。

本书除适合化学化工、环境工程、生物工程、给排水、材料等专业使用外,还可作为厂矿企业相关专业的工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/陈丙义,郑海金主编. —徐州:中国
矿业大学出版社,2010.11
ISBN 978 - 7 - 5646 - 0739 - 5

I. ①物… II. ①陈… ②郑… III. ①物理化学—高
等学校—教材 IV. ①O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第153547号

书 名 物理化学
主 编 陈丙义 郑海金
责任编辑 周 红 潘俊成
责任校对 潘利梅
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884905
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 淮安市亨达印业有限公司
经 销 新华书店
开 本 787×1092 1/16 印张 15.75 字数 393 千字
版次印次 2010年11月第1版 2010年11月第1次印刷
定 价 26.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

本教材是高等学校“十一五”规划教材,是为了适应高等学校课程体系和教学内容改革的需要,由河南城建学院 5 位长期从事教学工作的教师共同编写完成的。

物理化学是化学化工及相关专业重要的基础理论课,对于培养高素质化学化工专业人才具有十分重要的作用。根据实际需要,本教材在章节结构和内容安排上,突出了物理化学的核心内容和精华部分,适当删减数学推导和论证,侧重于运用物理化学基本理论和基本概念及基本方法去解决问题。本教材适用对象为化学、化工、环境工程、给排水等专业。

本教材首先介绍气体、热力学第一定律、热力学第二定律,然后介绍物理化学的扩展内容,即化学平衡、相平衡、电化学、表面现象、胶体化学及化学动力学基础。以化学热力学和化学动力学为主干,以化学平衡、相平衡、电化学、表面现象、胶体为分支,纲目分明,脉络清晰。化学平衡主要突出了热力学原理。表面现象和胶体化学以热力学原理为线索展开内容。为便于学生学习,每章安排有内容提要、小结、复习思考题和习题。为扩展学生的知识面,每章还安排有课外阅读材料。

本教材由陈丙义、郑海金担任主编,苏箐、张艳花、李晓燕担任副主编。本教材编写分工如下:绪论、第 1 章、第 8 章由陈丙义编写,第 2 章、第 4 章由郑海金编写,第 3 章、附录由李晓燕编写,第 5 章、第 7 章由张艳花编写,第 6 章、第 9 章由苏箐编写。

在本教材编写过程中,编者参考了现有的国内外优秀教材,在此向各位作者表示诚挚的感谢。

由于编者水平有限,书中不当及错误之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2010 年 8 月

目 录

绪论	1
第 1 章 气体	3
1.1 理想气体的性质	3
1.2 真实气体的性质	8
本章小结	12
选读材料	13
思考题	16
习题	16
第 2 章 热力学第一定律	18
2.1 基本概念	18
2.2 热力学第一定律	21
2.3 热力学第一定律的应用	29
本章小结	42
选读材料	44
思考题	45
习题	46
第 3 章 热力学第二定律	49
3.1 热力学第二定律	49
3.2 熵的物理意义	56
3.3 熵变的计算	56
3.4 亥姆霍兹函数与吉布斯函数	61
3.5 热力学基本方程和麦克斯韦关系式	63
3.6 ΔG 的计算	65
3.7 克拉佩龙方程	67
3.8 偏摩尔量与化学势	69
本章小结	76
选读材料	79
思考题	83
习题	83

第4章 化学平衡	86
4.1 化学反应的平衡条件	86
4.2 化学反应等温式和化学反应的方向性	87
4.3 温度对平衡常数的影响——等压方程式	93
4.4 平衡常数的测定和平衡转化率的计算	94
本章小结	99
选读材料	100
思考题	104
习题	104
第5章 相平衡	106
5.1 相律和相图	107
5.2 分配定律及其应用	114
5.3 拉乌尔定律和亨利定律	117
5.4 唐南平衡	121
本章小结	123
选读材料	123
思考题	126
习题	126
第6章 电化学	128
6.1 电解质溶液的导电机理及法拉第电解定律	129
6.2 电导、电导率、摩尔电导率、电导测定及其应用	133
6.3 可逆电池反应的电势	136
6.4 不可逆电极过程	147
6.5 电解过程在水处理中的应用	152
本章小结	156
选读材料	158
思考题	160
习题	161
第7章 表面现象	164
7.1 比表面、表面吉布斯函数和表面张力	165
7.2 表面热力学	167
7.3 润湿现象和浮选	168
7.4 气体在固体表面上的吸附	170
7.5 溶液表面的吸附	176
7.6 毛细现象	181
本章小结	183

选读材料	184
思考题	185
习题	186
第 8 章 胶体化学	188
8.1 胶体系统	189
8.2 胶体溶液的光学性质	191
8.3 溶胶的动力性质	193
8.4 胶体的电学性质	196
8.5 双电层理论	197
8.6 憎液溶胶的胶团结构和 ζ 电势	200
8.7 胶体的稳定性与聚沉作用	204
8.8 乳状液和泡沫	208
本章小结	211
选读材料	212
思考题	213
习题	213
第 9 章 化学动力学基础	215
9.1 化学反应速率的表示方法及测定	216
9.2 反应速率与浓度的关系	218
9.3 反应速率与温度的关系	224
9.4 催化作用及其特征酶催化	227
本章小结	230
选读材料	231
思考题	232
习题	234
参考文献	236
附录	237
附录一 国际单位制(SI)	237
附录二 部分物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵和摩尔定压热容	238
附录三 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓	241
附录四 某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	242

绪 论

0.1 物理化学课程的内容

物理化学又叫理论化学,是化学学科的一个分支。人们在长期的实践中发现物理现象与化学现象是相互联系的,任何一种化学变化总是伴随着物理变化,例如水在常温下通电可以电解产生氢气和氧气;中和反应发生的同时放出热量等。物理化学就是从化学现象和物理现象的联系入手来寻找化学变化基本规律的一门学科,主要采用物理的理论和实验方法进行研究。

物理化学由化学热力学、化学动力学和结构化学三大部分构成。

化学热力学主要以热力学第一定律和热力学第二定律为基础研究化学变化以及与之相联系的相变化、表面现象和电化学等的方向、限度及其所伴随的能量得失等。

化学动力学主要研究化学反应的速率和机理,讨论各种因素(如浓度、温度、压力、催化剂等)对化学反应速率的影响规律,探索反应的机理。

结构化学主要研究物质的性质与结构之间的关系,物质的结构决定物质的性质,而物质的性质又决定化学变化的规律。所以要研究化学变化的规律必须了解物质的性质与结构之间的关系。结构化学是近代物理化学的重要组成部分,是了解化学热力学和化学动力学本质的基础。在课程设置上一般将结构化学另行开课,所以本教材主要介绍前两部分内容。

0.2 学习物理化学课程的目的

物理化学是一门研究物质性质及物质变化规律的基础理论课程,它对生产实践具有重要的指导作用。因此,凡是要促使物质发生变化以转变为具有优良性质的产品的专业,如材料、化工、冶金、轻工等,必须把物理化学课程的学习放在十分重要的地位。同时物理化学也是环境工程、生物工程专业的重要基础课。通过本课程的学习使学生系统地掌握物理化学的基本知识和基本理论,学会物理化学的科学思维方法,培养学生发现问题、研究分析问题和解决问题的能力。

0.3 物理化学的研究方法

物理化学的研究方法主要包括热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。

热力学方法是以大量粒子组成的宏观系统为研究对象,以热力学第一定律和热力学第

二定律为基础,推导出热力学状态函数变化与热、功和平衡状态的关系。这种方法只考虑系统的初始状态和终了状态,不考虑变化的具体经过,也不考虑变化时系统内部各个粒子的行为,所以比较简便。

统计力学的研究对象是大量分子的集合体,其目标是从微观粒子所遵循的量子规律出发,用统计平均的方法推断出宏观物质的各种性质之间的联系。在物理化学中,应用统计力学方法研究平衡系统的热力学性质,就形成统计热力学。与热力学一样,其研究对象也是大量分子的集合体,但它们研究方法不同,统计热力学是微观理论,而热力学是宏观理论。统计力学现在已发展成为一门独立的学科,它是沟通宏观学科和微观学科的桥梁。

量子力学方法是以电子、原子核组成的微观系统为研究对象,考察个别微观粒子的运动状态。结构化学的研究常用这种方法。

本教材主要采用热力学方法,以热力学第一定律和热力学第二定律为基础,导出化学平衡、相平衡、电化学、表面现象等一系列理论。

0.4 学习物理化学的要求和方法

0.4.1 基本要求

① 通过热力学第一定律、第二定律,相平衡和化学平衡的学习,掌握热力学两大定律、相平衡和化学平衡的原理及其在实际中的应用;明确重要热力学公式的物理意义、应用条件及其相互关系,熟练掌握各热力学函数变化值的计算方法,能够判断化学变化的方向和限度。

② 通过化学动力学的学习,掌握化学动力学的基本概念、活化能的测定和计算方法;掌握推导速率方程、计算反应级数以及推测反应机理的基本方法;了解基元反应速率理论。

③ 通过电化学的学习,掌握电解质溶液的基本概念和理论、电导及其应用,可逆电池热力学及其应用。

④ 通过表面化学的学习,掌握表面吉布斯自由能及表面张力的概念及其应用;了解不同相界面的热力学性质和动力学基本规律,了解表面活性剂的作用。

⑤ 通过胶体化学的学习,了解胶体分散系统的三大性质,即动力学性质、光学性质和电学性质,了解影响胶体稳定性的主要因素。

0.4.2 学习方法

① 物理化学是一门比较抽象、理论性很强的课程,学习时一定要理论联系实际,生活中,许多现象都可以用物理化学知识来解释,比如学了表面化学后就可以解释水滴为什么是圆的,滴定管中的水溶液为什么呈凹面,等等。这样学起来就会感觉生动有趣。

② 物理化学是一门逻辑推理性很强的课程,公式又较多。学习时一定要勤于思考,亲自动手推导公式,课前要预习,课后要复习,多做习题,才能达到举一反三、融会贯通的目的。

③ 物理化学是理论与实验并重的课程,学习时要重视实验,做实验之前要预习,了解实验的原理及步骤,不能“照方抓药”。

第1章 气 体

本章内容提要

物质的聚集状态一般可分为三种,即气体、液体和固体,气体的宏观性质主要有物质的量 n 、温度 T 、压力 p 和体积 V 。生产和生活中的气体都是真实气体。为研究方便提出了理想气体的概念,即理想气体是分子本身没有体积,分子之间没有相互作用力的假想气体。而真实气体只有在高温、低压下才可以看做理想气体。本章主要介绍理想气体的 p, V, T 关系,即理想气体状态方程;理想气体混合物的性质,即分压定律和分体积定律。还将介绍真实气体的 p, V, T 关系,即真实气体状态方程——范德瓦耳斯方程等;以及利用压缩因子图对真实气体进行计算的方法。

本章学习要求

1. 理解理想气体的模型,掌握理想气体状态方程及其应用。
2. 掌握分压定律、分体积定律及其应用。
3. 了解真实气体与理想气体的差别,理解范德瓦耳斯方程的两个修正项,掌握范德瓦耳斯方程的应用。
4. 掌握气体的液化及其临界特性,掌握压缩因子图及其应用。

1.1 理想气体的性质

1.1.1 理想气体的概念

自然界中的气体很多,性质各异,但在压力很低时,分子间的距离非常大,分子间的作用力非常小,分子本身所占的体积与此时气体所具有的非常大的体积相比可忽略不计,因而此时气体可近似看做是没有体积的质点。物理学中为简化对运动物体的研究,经常利用抽象的方法。例如,物体可以近似地看做是一个没有大小和形状的理想物体,称为质点。于是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两个特征:一是分子间无相互作用力;二是分子本身不占体积。

理想气体是一个科学的抽象的概念,实际上绝对的理想气体是不存在的,它只能看做是真实气体在压力趋近于零时的极限情况。严格来讲,只有符合理想气体模型的气体才能在任何温度和压力下均服从理想气体状态方程,因此把在任何温度和压力下均服从理想气体

状态方程的气体称为理想气体。

1.1.2 理想气体状态方程

1.1.2.1 低压下气体经验定律

人们对气体进行了大量研究,总结出了低压下气体经验定律。

(1) 波义耳(Boyle)定律

在温度不变的条件下,一定量气体的体积与压力成反比。即

$$pV = k_1 \quad (1.1)$$

或

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

式中 k_1 ——常数;

p_1, p_2 ——分别为状态 1、2 时的压力, Pa;

V_1, V_2 ——分别为状态 1、2 时的体积, m^3 。

(2) 盖-吕萨克(Gay-Lussac)定律

在压力不变的条件下,一定量气体的体积与热力学温度成正比。即

$$V = k_2 T \quad (1.2)$$

或

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

在体积不变的条件下,一定量气体的压力与热力学温度成正比。即

$$p = k_3 T \quad (1.3)$$

或

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

式中 k_2, k_3 ——常数;

T_1, T_2 ——分别为状态 1、2 时的热力学温度, K。

(3) 阿伏伽德罗(Avogadro)定律

在相同的温度、压力下, 1 mol 任何气体占有相同的体积。即

$$V = k_4 n = V_m n \quad (1.4)$$

式中 k_4 ——常数;

n ——物质的量, mol;

V_m ——气体摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

上述三个定律分别给出了气体 p, V, T, n 四个宏观性质中两个不变时,另两个的变化规律。将上述三个经验定律相结合,便得出理想气体状态方程。

1.1.2.2 理想气体状态方程

理想气体状态方程为

$$pV = nRT \quad (1.5)$$

式中, p 的单位是 Pa; V 的单位是 m^3 ; n 的单位是 mol; T 的单位是 K; R 称为摩尔气体常数,经过试验测定其值为 $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

因为 $n = \frac{m}{M}$, 则式(1.5)可表示为

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (1.6)$$

式中 m ——气体的质量, kg;

M ——气体的摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

又因为密度 $\rho = \frac{m}{V}$, 故式(1.6)可写成

$$pM = \rho RT \quad (1.7)$$

式中 ρ ——密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

理想气体状态方程适用于理想气体,但是,绝对的理想气体是不存在的,真实气体只有在高温、低压下才可近似地看做理想气体。因为低压时,气体分子间距离较大,其分子本身的体积与气体体积相比可忽略不计;而高温时,分子运动速度较快,分子间的作用力很小,也可忽略不计。

1.1.2.3 摩尔气体常数 R 的数值与单位

理想气体状态方程中 R 的数值是由作图外推法求得的。即在低压下取 1 mol 气体,在一定温度时测出 p, V_m 数据,然后以 pV_m 为纵坐标,以 p 为横坐标作图,将直线外推至 $p=0$ 处,得到 pV_m 值(见图 1.1),再由 $\frac{pV_m}{T}$ 便可得到 R 值。

例如:测 300 K 时 $\text{N}_2, \text{He}, \text{CH}_4$ 的 pV_m-p 关系,作图,当 $p \rightarrow 0$ 时: $pV_m = 2494.35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$R = \frac{pV_m}{T} = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在压力趋于 0 的极限条件下,各种气体的行为均服从 $pV_m = RT$ 的定量关系, R 是一个对各种气体都适用的常数。

例 1.1 用管道输送天然气,当输送压力为 200 kPa,温度为 25 °C 时,管道内天然气的密度为多少? 假设天然气可看做纯的甲烷。

解

$$M_{\text{甲烷}} = 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

1.1.3 混合理想气体性质

1.1.3.1 混合理想气体的摩尔质量

由于理想气体分子之间没有相互作用力,分子本身又没有体积,故理想气体的 pVT 性质与气体的种类无关,一种理想气体的部分分子被另一种理想气体所置换,形成理想气体混合物,其 pVT 性质不改变,此时

$$pV = nRT = \left(\sum_B n_B \right) RT \quad (1.8)$$

即

$$pV = \frac{m}{M_{\text{mix}}} \cdot RT \quad (1.9)$$

式中 m ——混合物的总质量;

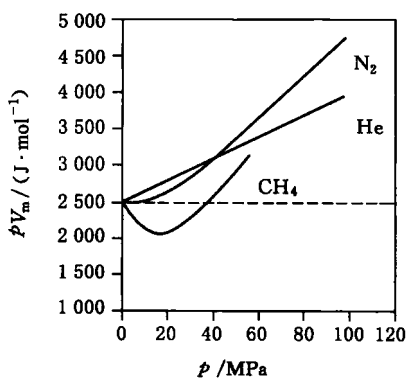


图 1.1 273.15 K 时一些气体的 pV_m-p 关系

M_{mix} ——混合物的摩尔质量；

n_B ——混合物中 B 组分的物质的量；

p, V ——分别为混合物的总压与体积。

混合物的(平均)摩尔质量定义为:混合物中各物质的摩尔质量与其摩尔分数的乘积的和。即

$$M_{\text{mix}} = \sum y_B M_B \quad (1.10)$$

式中 M_B ——混合物中组分 B 的摩尔质量。

$$\text{又因为 } m = \sum m_B = \sum n_B M_B = n \sum y_B M_B = n M_{\text{mix}}$$

所以

$$M_{\text{mix}} = \frac{m}{n} = \frac{\sum m_B}{\sum n_B} \quad (1.11)$$

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。

1.1.3.2 道尔顿分压定律

通常,气体都能以任何比例均匀地混合。在一定温度 T 下体积为 V 的容器中盛有 A, B 两种气体,其物质的量分别为 n_A 和 n_B ,此时所产生的压力 p 即为 A, B 两种气体共同作用于单位容器壁上的力,称为总压力。

若混合气体中的组分 A 或 B 单独存在,分别占有混合气体的体积 V 并且具有相同的温度 T ,则测得的 A, B 两组分的压力 p_A 和 p_B ,分别称为混合气体中组分 A 和组分 B 的分压力。所以混合气体中某组分的分压力是指该组分单独存在,并和混合气体具有相同的体积和温度时所具有的压力。

如果混合气体是理想气体,由理想气体状态方程得

$$\begin{aligned} p_A &= \frac{n_A RT}{V} \\ p_B &= \frac{n_B RT}{V} \\ p &= \frac{nRT}{V} = \frac{n_A + n_B}{V} RT \end{aligned}$$

显然

$$p = p_A + p_B \quad (1.12)$$

上式表明,混合气体的总压等于组成混合气体的各组分分压之和,这就是道尔顿分压定律。

其通式为

$$p = \sum p_i \quad (1.13)$$

式中 p_i 是组分 i 的分压, $p_i = \frac{n_i RT}{V}$ 。

则

$$\begin{aligned} \frac{p_i}{p} &= \frac{n_i}{n} = y_i \\ p_i &= y_i p \end{aligned} \quad (1.14)$$

式中 y_i 是组分 i 的摩尔分数。式(1.14)是分压定律的另一表达式,说明某组分的分压是该组分的摩尔分数与混合气体总压的乘积。

式(1.14)对理想气体及低压下真实气体混合物适用。在高压下,分子间的相互作用不可忽视,且混合物不同分子间的作用与纯气体相同分子间的作用有差别,所以某气体B的分压不再等于它单独存在时的压力,所以分压定律不再适用。

例 1.2 今有 300 K, 104.365 kPa 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 3.167 kPa,现欲得到除去水蒸气的 1 kmol 干烃类混合气体,试求:① 应从湿烃混合气体中除去水蒸气的物质的量;② 所需湿烃类混合气体的初始体积。

解 ① 设烃类在混合气中的分压为 p_A , 水蒸气在混合气中的分压为 p_B , 则

$$p_B = 3.167 \text{ kPa}, \quad p_A = p - p_B = (104.365 - 3.167) \text{ kPa} = 101.198 \text{ kPa}$$

根据分压定律 $p_B = y_B p = \frac{n_B}{\sum n_B} p$, 可得

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{p_B}{p_A}$$

故

$$n_B = \frac{p_B}{p_A} n_A = \left(\frac{3.167}{101.198} \times 1000 \right) \text{ mol} = 31.30 \text{ mol}$$

② 设所求初始体积为 V , 有

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} = \frac{n_A RT}{p_A} = \frac{n_B RT}{p_B} \\ &= \frac{31.30 \times 8.314 \times 300}{3.167 \times 10^3} \text{ m}^3 = 24.65 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

1.1.3.3 阿玛格分体积定律

若混合气体中的组分B单独存在,将与混合气体的温度、压力相同时所具有的体积称为混合气体中组分B的分体积,用 V_B 表示。阿玛格分体积定律就是描述混合气体的分体积与总体积之间关系的,即理想气体混合物的总体积 V 等于各组分分体积 V_B 之和,其数学表达式为

$$V = \sum_B V_B \quad (1.15)$$

式(1.15)由理想气体混合物的状态方程推得。

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

则

$$V_B = \frac{n_B RT}{p} \quad (1.16)$$

所以

$$\begin{aligned} \frac{V_B}{V} &= \frac{n_B RT/p}{\sum_B n_B RT/p} = \frac{n_B}{\sum_B n_B} = y_B \\ V_B &= y_B V \end{aligned} \quad (1.17)$$

因此,对于理想气体混合物,有

$$y_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B} = \frac{V_B}{V} = \frac{p_B}{p} \quad (1.18)$$

即摩尔分数既等于体积分数又等于压力分数。原则上讲,阿玛格分体积定律只适用于理想

气体混合物,但对低压下的真实气体也近似适用。

例 1.3 空气中氧气的体积分数为 0.29,求 101.325 kPa, 25 °C 时的 1 m³ 空气中氧气的摩尔分数、分压力、分体积,并求若想得到 1 mol 纯氧气,至少需多少体积的空气(将空气近似看成理想气体)。

解

$$y_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n} = \frac{\frac{pV_{\text{O}_2}^*}{RT}}{\frac{pV}{RT}} = \frac{V_{\text{O}_2}^*}{V} = \varphi_{\text{O}_2} = 0.29$$

$$p_{\text{O}_2} = y_{\text{O}_2} \cdot p = (0.29 \times 101.325 \times 10^3) \text{ Pa} = 29\,384.25 \text{ Pa}$$

$$V_{\text{O}_2}^* = \varphi_{\text{O}_2} \cdot V = (0.29 \times 1) \text{ m}^3 = 0.29 \text{ m}^3$$

$$n = \frac{n_{\text{O}_2}}{y_{\text{O}_2}} = \left(\frac{1}{0.29} \right) \text{ mol} = 3.49 \text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \left[\frac{3.49 \times 8.314 \times (273.15 + 25)}{101\,325} \right] \text{ m}^3$$

$$= 0.085 \text{ m}^3$$

1.2 真实气体的性质

化工生产中的许多过程都是在较高的压力下进行的,例如氨和甲醇的合成等。显然在较高的压力下,理想气体状态方程对实际气体已经不能适用,需要进一步研究较高压力下,真实气体的 p, V, T 关系。

根据真实气体与理想气体的差异,对理想气体状态方程进行修正,就得到了真实气体状态方程,可用于真实气体的有关计算。真实气体计算方法较多,这里主要介绍范德瓦耳斯方程计算法和压缩因子图法。

1.2.1 范德瓦耳斯(van der Waals)方程

1873 年范德瓦耳斯(荷兰科学家)从真实气体与理想气体的差别出发,提出了压力修正项($\frac{a}{V_m^2}$)及体积修正项 b ,得出了适用于中低压下的真实气体状态方程。理想气体的压力是分子间无作用力时表现的压力,理想气体的摩尔体积是每摩尔气体分子自由活动的空间。范德瓦耳斯认为:真实气体处在实际的 p, V_m, T 条件下分子间的相互吸引力不存在,则表现出的压力应高于 p , 为 $(p + \frac{a}{V_m^2})$; 由于分子本身占有体积,所以每摩尔气体分子的自由活动空间应小于它的摩尔体积 V_m , 为 $(V_m - b)$ 。将修正后的压力、摩尔体积代入理想气体状态方程,得

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT \quad (1.19)$$

该式即为范德瓦耳斯方程,将 $V_m = \frac{V}{n}$ 代入上式,可得适用于物质的量为 n 的范德瓦耳斯方程。即

$$(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = RT \quad (1.20)$$

式中 a, b 称为范德瓦耳斯常数,是与气体种类有关的特性常数。

对于真实气体,当压力 $p \rightarrow 0$ 时, $V_m \rightarrow \infty$,此时范德瓦耳斯方程还原为理想气体状态方程。

各种真实气体的范德瓦耳斯常数 a 与 b 可由实验测定,也可通过气体的临界参数求得。 a 与分子间引力有关, b 与分子体积有关。表 1.1 列出了一些常见气体的范德瓦耳斯常数。

表 1.1 常见气体的范德瓦耳斯常数

气体	$a/(\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	气体	$a/(\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
He	3.44×10^{-3}	2.37×10^{-5}	NH ₃	4.22×10^{-1}	3.71×10^{-5}
H ₂	2.47×10^{-2}	2.66×10^{-5}	C ₂ H ₂	4.45×10^{-1}	5.14×10^{-5}
NO	1.35×10^{-1}	2.79×10^{-5}	C ₂ H ₄	4.53×10^{-1}	5.71×10^{-5}
O ₂	1.38×10^{-1}	3.18×10^{-5}	NO ₂	5.35×10^{-1}	4.22×10^{-5}
N ₂	1.41×10^{-1}	3.91×10^{-5}	H ₂ O	5.53×10^{-1}	3.05×10^{-5}
CO	1.51×10^{-1}	3.09×10^{-6}	C ₂ H ₆	5.56×10^{-1}	6.38×10^{-5}
CH ₄	2.28×10^{-1}	4.28×10^{-5}	Cl ₂	6.57×10^{-1}	5.62×10^{-5}
CO ₂	3.64×10^{-1}	4.27×10^{-5}	SO ₂	6.80×10^{-1}	5.64×10^{-5}

范德瓦耳斯方程从理论上分析了真实气体与理想气体的区别,是处理真实气体的经典方程。实践表明,许多真实气体在几个兆帕的中压范围内,其 pVT 性质能较好地服从范德瓦耳斯方程,但由于范德瓦耳斯方程未考虑温度对 a, b 的影响,故在压力较高时,还不能满足工程计算上的需要。但范德瓦耳斯提出的从气体分子间相互作用力与分子本身体积两方面来修正其 pVT 行为的思想方法,为以后建立更准确的真实气体状态方程奠定了一定的基础。

1.2.2 压缩因子图

1.2.2.1 液体的饱和蒸汽压

理想气体因为分子间没有相互作用力,所以在任何温度压力下都不可能液化。而实际气体由于存在分子间相互作用力,在一定 T, p 时,气液可共存达到平衡。气液平衡时的气体称为饱和蒸汽,气液平衡时的液体称为饱和液体。饱和蒸汽的压力称为饱和蒸汽压。

液体的饱和蒸汽压首先由物质的本性决定。对于同一种物质,它是温度的函数,随温度升高而增大。

当饱和蒸汽压等于外压时,液体沸腾,此时的温度称为沸点。饱和蒸汽压等于 1 个大气压时的沸点称为正常沸点。在沸腾时,液体表面及内部分子同时汽化。

温度一定时,如物质 B 的分压 p_B 小于它的饱和蒸汽压 p_B^* ,液体 B 将蒸发为气体,直至 $p_B = p_B^*$;若物质 B 的分压 p_B 大于它的饱和蒸汽压 p_B^* ,气体 B 凝结为液体,直至 $p_B = p_B^*$ 。

比如夏天南方空气中相对湿度[相对湿度 = $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{空气中})}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*} \times 100\%$]较大,空气中的水不容易变成水蒸气,人们感觉比较闷热;冬天北方空气中相对湿度较低,水很容易蒸发成水蒸气,所以冬天北方空气比较干燥。

1.2.2.2 临界参数

在一定温度下,对气体加压,随着压力的增大,气体分子之间的距离减小,当压力达到一

定值时,气体就开始液化。实验发现,对于每一种气体来说都存在一个特殊的温度,一旦超过这一温度,无论施加多大的压力气体都不能液化。我们把能够使气体液化的最高温度称为此气体的临界温度,用 T_c 表示。临界温度是气体的一个特性参数,不同的气体具有不同的临界温度。如氧气的临界温度为 $-119.75\text{ }^{\circ}\text{C}$,氮气的临界温度为 $-147.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。临界温度时的饱和蒸汽压称为临界压力,用 p_c 表示。临界温度和临界压力下的摩尔体积为临界摩尔体积 $V_{m,c}$ 。此时的状态为临界状态。 $T_c, p_c, V_{m,c}$ 统称为临界参数。处于 $T_c, p_c, V_{m,c}$ 的状态点称为临界点。表 1.2 给出了一些气体的临界常数。

表 1.2 常见气体的临界常数

气体	T_c/K	p_c/MPa	$V_{m,c}/(10^{-5}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	Z_c
He	5.3	0.299	5.76	0.299
Ne	44.4	2.76	4.17	0.312
Ar	150.8	4.87	7.49	0.291
H ₂	33	1.30	6.50	0.308
N ₂	126.2	3.39	8.95	0.289
O ₂	153.4	5.04	7.44	0.294
CO	134.0	3.55	9.00	0.288
CO ₂	304.2	7.38	9.40	0.274
H ₂ O	647.1	22.05	5.60	0.230
HCl	324.6	8.31	8.1	0.249
H ₂ S	373.2	8.94	9.85	0.284
NH ₃	405.6	11.30	7.24	0.243
CH ₄	190.7	4.596	9.88	0.298
C ₂ H ₆	305.4	4.88	14.8	0.284

真实气体状态方程中的物性常数都可以用临界参数来表达。如范德瓦耳斯常数可由下式得到,即

$$a = \frac{27RT_c^2}{64p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (1.21)$$

由表 1.2 可以看出,不同种类的气体的临界常数不同,这反映了气体的个性,但所有气体在临界温度以下都能被液化,这是气体的共性;而且表中数据还表明,不同种类气体的 $\frac{p_c V_c}{RT_c}$ 非常接近,这为压缩因子图法对真实气体进行近似计算奠定了基础。

1.2.2.3 对应状态原理及普遍化压缩因子图

(1) 压缩因子

在理想气体状态方程 $pV=nRT$ 中引入一个校正因子 Z ,便得到真实气体状态方程,即

$$pV = ZnRT \quad (1.22)$$

或

$$pV_m = ZRT \quad (1.23)$$

$$Z = \frac{pV_m(\text{真实})}{RT} \quad \text{或} \quad Z = \frac{V_m(\text{真实})}{V_m(\text{理想})}$$

其中 Z 为压缩因子

对于理想气体, $Z = pV_m(\text{理想})/RT = 1$;