

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

# 物理化学

杨永华 主编



科学出版社

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

# 物 理 化 学

杨永华 主编

科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

本书着重阐述物理化学的基本概念、基本原理与方法,并扼要介绍物理化学学科的实际应用和前沿成果。

全书内容包括:气体、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、相平衡、化学平衡、化学动力学、电化学、界面现象及胶体分散系统,共10章,每章末给出思考题、习题及参考文献。全书采用国际单位制(SI)及国家标准(GB)中规定的符号。

本书可作为具有少学时(70左右)物理化学课程的高等学校化学及相关专业本科生的教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学/杨永华主编. —北京:科学出版社,2015.3

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-043741-9

I. ①物… II. ①杨… 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(2015)第 050550 号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:张小霞 刘亚琦

责任印制:霍 兵 / 封面设计:迷底书装

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>

三河市骏杰印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2015年3月第一版 开本:787×1092 1/16

2015年3月第一次印刷 印张:25 1/2

字数:624 000

定价:59.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 《物理化学》编写委员会

主 编 杨永华

副主编 胡桂香 逯宝娣 卢 荣 李喜兰

编 委(按姓名汉语拼音排序)

胡桂香 李喜兰 卢 荣 逯宝娣

杨永华 詹世景 赵文娜 赵迎宪

钟国伦 朱东梅

## 前 言

物理化学是借数学、物理学中的理论和实验方法研究化学变化的基本规律,是化学学科的理论基础,它不仅为无机化学、分析化学、有机化学等分支学科提供了有力的理论支撑,而且在众多交叉学科(如生物化学、药物化学、海洋化学、地球化学、材料科学及环境科学等)的形成中发挥了重要作用。今天,物理化学已成为化学及其相关专业本科生的一门重要基础课程。

物理化学课程的概念抽象、公式繁多,加之课程本身的理论性、系统性和逻辑性都很强,被学生公认为是最难学习的一门课程。为消除学生对本门课程的畏难情绪,使其有信心学好物理化学,我们在编写本书时着重考虑并妥善处理以下三个方面的问题:

(1) 在课程内容的选取上,在保持物理化学内容的系统性和完整性的前提下,坚持少而精的原则。精简内容,摒弃了一些公式繁杂的推导过程,着重阐述物理化学的基本概念、基本原理与方法,力求使理论与实际相联系。

(2) 在写法上,力求基本概念阐述清楚,基本公式分析透彻,应用条件把握准确,重要判据原理的内涵揭示深刻,使读者容易理解、掌握和运用。叙述深入浅出,层次分明,条理清晰,便于自学。

(3) 适当反映物理化学学科的新成果和发展趋势。例如,对超临界萃取、化学振荡与耗散结构、飞秒化学、快速反应测试技术、温室效应、臭氧层的破坏、绿色环保新型电池、纳米功能性材料、表面膜及传感器等都做了不同程度的介绍,尽管有些是点到为止,但仍能起到开阔眼界和激发学生产生探索创新欲望的作用。

我们的目的是:学生通过较少课时的学习,能较好地掌握物理化学的基本知识与方法,为后续专业课程的学习打下良好的基础,在综合素质和创新能力的培养上起到一些作用。

本书由吉林大学杨永华主编,参加编写的人员有兰州理工大学科技工程学院朱东梅(第1章),吉林大学珠海学院李喜兰(第2、3章),浙江大学宁波理工学院胡桂香(第4章)、赵迎宪(第7章)、赵文娜(第8章)、钟国伦(第9章),北京理工大学珠海学院詹世景(第5章),西北大学化工学院卢荣(第6章)及太原科技大学化学与生物工程学院逯宝娣(第10章)。全书由杨永华统稿、定稿。

由于编者经验不多,学识有限,书中难免有不妥之处,恳请同行和读者批评指正。

编 者

2014年12月

# 目 录

## 前言

第 1 章 气体	1
1.1 理想气体及其状态方程	1
1.1.1 理想气体状态方程	1
1.1.2 理想气体状态方程的应用	2
1.2 气体混合物	2
1.2.1 分压定律	2
1.2.2 分压定律的应用	3
1.3 真实气体的液化	3
1.3.1 液体的饱和蒸气压	3
1.3.2 临界参数	4
1.3.3 真实气体的 $p$ - $V_m$ 图及气体的液化	4
1.4 真实气体的范德华方程	5
1.4.1 范德华方程	5
1.4.2 范德华方程的应用	6
1.4.3 其他状态方程	7
思考题	7
习题	7
参考文献	8
第 2 章 热力学第一定律	9
2.1 热力学概述	9
2.1.1 热力学研究的内容	9
2.1.2 热力学的研究方法及其局限性	9
2.2 热力学的基本概念及第零定律	10
2.2.1 热力学的基本概念	10
2.2.2 热力学第零定律与温度	13
2.3 热、功及可逆过程	14
2.3.1 热量和功	14
2.3.2 可逆过程	17
2.4 热力学第一定律	20
2.4.1 热力学能	20
2.4.2 热力学第一定律	20
2.4.3 等容热、等压热、焓、热容	21
2.5 热力学第一定律对理想气体系统的应用	25
2.5.1 焦耳实验	25

5.1.4	自由度 .....	113
5.2	相律 .....	114
5.2.1	相律的推导 .....	114
5.2.2	关于相律的说明 .....	115
5.3	单组分系统的相平衡 .....	116
5.3.1	克拉贝龙方程 .....	116
5.3.2	克劳修斯-克拉贝龙方程——蒸气压与温度的关系 .....	117
5.3.3	单组分系统相图——水的相图 .....	118
5.3.4	超临界流体及其应用 .....	119
* 5.4	蒸气压与外压的关系 .....	120
5.5	二组分系统的相平衡及应用 .....	121
5.5.1	完全互溶的二组分系统 .....	121
5.5.2	部分互溶的二组分系统 .....	126
5.5.3	杠杆规则 .....	128
5.5.4	完全不互溶的二组分系统及水蒸气蒸馏 .....	129
5.5.5	二组分固液系统 .....	130
* 5.6	三组分系统的相图及应用简介 .....	142
5.6.1	三组分系统组成的等边三角形表示法 .....	142
5.6.2	只含液相的三组分系统的相图 .....	142
5.6.3	含固相的三组分系统(水盐系统)相图 .....	143
	思考题 .....	144
	习题 .....	145
	参考文献 .....	147
<b>第6章</b>	<b>化学平衡</b> .....	<b>148</b>
6.1	化学反应的方向与限度 .....	148
6.1.1	反应不能进行到底的原因 .....	148
6.1.2	反应的摩尔吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m$ .....	150
6.1.3	反应等温式与平衡常数 .....	151
6.2	平衡常数的测定与平衡转化率 .....	154
6.2.1	平衡常数的测定方法 .....	154
6.2.2	平衡转化率 .....	154
6.3	各类反应系统的平衡常数及其求算 .....	155
6.3.1	理想气体反应系统平衡常数 .....	155
6.3.2	非理想气体反应系统平衡常数 .....	159
6.3.3	液相反应系统平衡常数 .....	159
6.3.4	复相反应系统平衡常数 .....	161
6.4	各种因素对化学平衡的影响 .....	162
6.4.1	温度对平衡常数的影响 .....	163
6.4.2	浓度或分压的影响 .....	166
6.4.3	总压对平衡的影响 .....	166

<b>第 4 章 多组分系统热力学</b> .....	86
4.1 多组分系统组成表示法 .....	86
4.1.1 物质的量浓度 .....	86
4.1.2 质量摩尔浓度 .....	86
4.1.3 摩尔分数 .....	86
4.1.4 质量分数 .....	87
4.2 偏摩尔量 .....	87
4.2.1 问题的提出 .....	87
4.2.2 偏摩尔量的定义 .....	88
4.2.3 集合公式 .....	89
4.3 化学势 .....	90
4.3.1 化学势的定义 .....	90
4.3.2 多组分系统热力学基本方程 .....	90
4.3.3 化学势与温度、压力的关系 .....	92
4.3.4 化学势在判断方向与限度上的应用 .....	92
4.4 气体的化学势 .....	93
4.4.1 纯理想气体的化学势 .....	93
4.4.2 混合理想气体的化学势 .....	94
4.4.3 非理想气体的化学势 .....	95
4.5 理想液态混合物及稀溶液的化学势 .....	95
4.5.1 稀溶液的两个经验规律 .....	95
4.5.2 理想液态混合物的定义及其组分的化学势 .....	98
4.5.3 理想稀溶液的定义及其组分的化学势 .....	101
* 4.5.4 实际溶液中组分的化学势 .....	102
4.6 稀溶液的依数性质 .....	104
4.6.1 蒸气压下降 .....	104
4.6.2 凝固点降低(析出固态纯溶剂) .....	104
4.6.3 沸点升高 .....	105
4.6.4 渗透压 .....	106
* 4.7 活度的测定 .....	107
4.7.1 蒸气压法 .....	107
4.7.2 凝固点降低法 .....	108
思考题 .....	108
习题 .....	108
参考文献 .....	110
<b>第 5 章 相平衡</b> .....	111
5.1 基本概念 .....	111
5.1.1 相 .....	111
5.1.2 相图 .....	112
5.1.3 物种数和组分数 .....	112



2.5.2 理想气体的 $C_p$ 与 $C_v$ 的关系	26
2.5.3 绝热过程	27
2.6 热力学第一定律对实际气体的应用	29
2.7 热力学第一定律对化学反应的应用——热化学	32
2.7.1 化学反应的热效应	32
2.7.2 热化学方程式	37
2.7.3 赫斯定律	38
2.7.4 热效应的计算	39
* 2.7.5 溶解热和稀释热	43
2.7.6 热效应与温度的关系——基尔霍夫定律	43
* 2.7.7 非等温反应	45
思考题	45
习题	46
参考文献	49
<b>第3章 热力学第二定律</b>	<b>50</b>
3.1 卡诺循环及卡诺定理	50
3.1.1 热机与效率	50
3.1.2 卡诺循环	51
3.1.3 卡诺定理	52
3.2 热力学第二定律的表述	53
3.3 熵的概念及热力学第二定律的表达式	54
3.3.1 宏观变化过程的不可逆性	54
3.3.2 熵的定义	55
3.4 克劳修斯不等式与熵增加原理	58
3.4.1 克劳修斯不等式	58
3.4.2 熵增加原理	59
3.4.3 熵变的计算	61
3.5 熵的物理意义	68
3.6 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能	69
3.6.1 亥姆霍兹自由能	69
3.6.2 吉布斯自由能	71
3.6.3 变化方向与限度的热力学判据	72
3.7 热力学基本关系式	73
3.7.1 热力学基本方程	73
3.7.2 对应系数关系式	74
3.7.3 麦克斯韦关系式	75
3.8 $\Delta G$ 的求算	77
思考题	82
习题	83
参考文献	85

6.4.4 惰性气体对平衡的影响 .....	168
6.4.5 原料比对平衡的影响 .....	170
6.5 生化反应标准态及吉布斯自由能变化 .....	170
思考题 .....	171
习题 .....	171
参考文献 .....	173
<b>第7章 化学动力学</b> .....	<b>175</b>
7.1 化学反应速率 .....	175
7.1.1 反应速率的定义 .....	175
7.1.2 反应速率的测定 .....	177
7.1.3 反应速率方程 .....	178
7.1.4 反应级数和速率常数 .....	178
7.1.5 基元反应和复合反应 .....	179
7.1.6 反应分子数和质量作用定律 .....	180
7.2 简单级数反应动力学 .....	181
7.2.1 零级反应 .....	181
7.2.2 一级反应 .....	182
7.2.3 二级反应 .....	184
7.2.4 三级反应 .....	186
7.3 反应级数的确定 .....	187
7.3.1 积分法 .....	188
7.3.2 微分法 .....	190
7.3.3 孤立法 .....	192
7.4 温度对反应速率的影响 .....	192
7.4.1 范特霍夫近似规则 .....	193
7.4.2 阿伦尼乌斯经验公式 .....	193
7.4.3 活化能 .....	194
7.4.4 关于阿伦尼乌斯公式的说明 .....	196
7.5 典型复合反应动力学 .....	197
7.5.1 对峙反应 .....	197
7.5.2 平行反应 .....	200
7.5.3 连续反应 .....	202
7.6 复合反应动力学近似处理方法 .....	204
7.6.1 速控步骤法 .....	204
7.6.2 稳态近似法 .....	205
7.6.3 平衡近似法 .....	205
7.7 链反应动力学 .....	206
7.7.1 链反应机理特征 .....	206
7.7.2 直链反应 .....	207
7.7.3 支链反应与燃烧爆炸 .....	209

7.8 基元反应速率理论 .....	211
7.8.1 简单碰撞理论 .....	211
7.8.2 过渡态理论 .....	217
* 7.8.3 单分子反应理论 .....	223
7.9 催化反应动力学简介 .....	224
7.9.1 催化反应基本特征 .....	225
7.9.2 均相催化反应 .....	228
7.9.3 自催化反应与化学振荡 .....	231
7.9.4 多相催化反应 .....	232
7.10 光化学反应简介 .....	235
7.10.1 光化学基本定律 .....	236
7.10.2 光化学的初级与次级过程 .....	237
7.10.3 量子产率 .....	238
7.10.4 光化学反应动力学 .....	239
7.10.5 光化学反应与热反应的比较 .....	240
7.10.6 光化学反应举例 .....	242
* 7.11 快速反应测定技术简介 .....	243
7.11.1 阻碍流动技术 .....	243
7.11.2 闪光光解技术 .....	243
7.11.3 弛豫技术 .....	244
思考题 .....	246
习题 .....	246
参考文献 .....	251
<b>第8章 电化学</b> .....	<b>252</b>
8.1 电解质溶液 .....	252
8.1.1 导电机理 .....	252
8.1.2 法拉第定律 .....	254
8.1.3 电导、电导率和摩尔电导率 .....	255
8.1.4 电导测定的应用 .....	258
8.1.5 离子的电迁移 .....	261
8.2 电解质溶液的活度及活度系数 .....	263
8.2.1 电解质化学势与离子化学势 .....	263
8.2.2 电解质的活度与离子活度的关系 .....	263
8.2.3 离子平均活度与离子平均活度系数 .....	264
8.2.4 影响离子平均活度系数的因素——离子强度 .....	265
8.3 强电解质溶液理论简介 .....	266
8.3.1 德拜-休克尔离子互吸理论 .....	266
8.3.2 极限公式 .....	266
8.4 可逆电池电动势 .....	267
8.4.1 反应的吉布斯自由能变化与电池电动势 .....	267

8.4.2 可逆电池	268
8.4.3 电动势的测定	269
8.4.4 电池的书写方式	270
8.5 可逆电极的种类及电极反应	271
8.5.1 第一类电极:包括金属电极及气体电极	271
8.5.2 第二类电极:包括微溶盐电极和微溶氧化物电极	271
8.5.3 第三类电极:氧化还原电极	272
8.6 可逆电池热力学	273
8.6.1 能斯特方程	273
8.6.2 标准电动势与电池反应平衡常数	274
8.6.3 由电动势及其温度系数求反应的 $\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r H_m$	274
8.7 电动势产生机理	276
8.7.1 电极-溶液界面电势差(绝对电极电势)	276
8.7.2 溶液-溶液界面电势差(液体接界电势)	277
8.7.3 不同金属接触电势差(接触电势)	277
8.8 电极电势	278
8.8.1 标准氢电极	278
8.8.2 电极电势的规定及电极电势的能斯特方程	278
8.8.3 参比电极	282
8.9 电池的类型及其电动势的计算	282
8.9.1 化学电池	282
8.9.2 浓差电池	283
8.10 电动势测定的应用	284
8.11 生物电化学简介	289
8.11.1 生物氧化还原	289
8.11.2 生物膜电势	290
8.11.3 生物传感器	290
8.12 不可逆电极过程	290
8.12.1 极化现象与超电势	291
8.12.2 氢超电势——塔菲尔公式	293
8.12.3 电解及应用	293
8.12.4 金属的腐蚀与防腐	295
8.12.5 化学电源简介	297
思考题	301
习题	302
参考文献	304
<b>第9章 界面现象</b>	<b>305</b>
9.1 表面自由能与表面张力	305
9.1.1 表面自由能	305
9.1.2 表面张力	307

9.1.3 影响表面张力的因素 .....	308
9.2 弯曲表面现象 .....	309
9.2.1 弯曲液面下的附加压力 .....	309
9.2.2 毛细管现象 .....	312
9.2.3 弯曲液面的蒸气压——开尔文公式 .....	314
9.3 吸附作用 .....	317
9.3.1 液-气界面吸附 .....	318
9.3.2 固-气界面吸附 .....	321
9.3.3 固-液界面吸附 .....	327
9.4 铺展和润湿 .....	328
9.4.1 润湿作用 .....	328
9.4.2 不溶性表面膜 .....	331
9.5 表面活性剂 .....	334
9.5.1 表面活性剂的分类 .....	334
9.5.2 表面活性剂的性质 .....	335
9.5.3 表面活性剂的作用 .....	337
思考题 .....	340
习题 .....	340
参考文献 .....	342
<b>第 10 章 胶体分散系统 .....</b>	<b>343</b>
10.1 分散系统的分类 .....	343
10.1.1 按分散相粒子大小分类 .....	343
10.1.2 按聚集状态分类 .....	344
10.2 溶胶的制备与净化 .....	345
10.2.1 溶胶的制备 .....	345
10.2.2 溶胶的净化 .....	346
10.3 溶胶的光学性质 .....	347
10.3.1 丁铎尔现象及光散射 .....	347
10.3.2 超显微镜法测定溶胶粒子的大小 .....	348
10.4 溶胶的动力学性质 .....	349
10.4.1 布朗运动与扩散 .....	349
10.4.2 沉降与沉降平衡 .....	350
10.4.3 渗透压 .....	351
10.5 溶胶的电学性质 .....	352
10.5.1 电动现象 .....	352
10.5.2 双电层与电动电势 .....	353
10.6 溶胶粒子的结构 .....	355
10.7 溶胶的稳定性与聚沉 .....	356
10.7.1 DLVO 理论 .....	356
10.7.2 溶胶的聚沉 .....	357

10.7.3 大分子化合物的保护与敏化作用 .....	359
10.8 大分子简介 .....	360
10.8.1 大分子溶液与真溶液及溶胶比较 .....	360
10.8.2 大分子化合物的摩尔质量 .....	361
10.8.3 大分子溶液的渗透压与唐南平衡 .....	362
10.8.4 大分子溶液的黏度 .....	366
10.9 纳米材料简介 .....	367
10.9.1 纳米粒子与纳米技术 .....	367
10.9.2 纳米材料 .....	368
思考题 .....	371
习题 .....	371
参考文献 .....	372
附录 .....	373
附录 1 基本常数(量) .....	373
附录 2 国际单位制(SI) .....	373
附录 3 能量及压力单位的换算 .....	374
附录 4 物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵、标准摩尔生成吉布斯自由能及标准摩尔定压热容( $p^\ominus = 100\text{kPa}$ ) .....	376
附录 5 水溶液中某些离子的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能、标准摩尔熵及标准摩尔定压热容(标准压力 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ , 298.15K) .....	384
附录 6 一些气体的摩尔定压热容与温度的关系 $C_{p,m} = a + bT + cT^2$ .....	385
附录 7 物质的标准摩尔燃烧焓( $p^\ominus = 100\text{kPa}$ ) .....	386
附录 8 一些电解质的离子平均活度因子 $\gamma_{\pm}$ (298.15K 的水溶液中) .....	387
附录 9 相对原子质量四位数表(以 $^{12}\text{C} = 12$ 相对原子质量为标准) .....	388
附录 10 符号名称表 .....	389

# 第 1 章 气 体

物质的聚集状态一般可分为三种,即气体、液体和固体。气体与液体均可流动,统称流体;液体和固体统称凝聚态。三种状态中,固体虽然结构较复杂,但粒子排布的规律性较强,人们对它的研究已有较大的进展;液体的结构最复杂,人们对其认识还很不充分;气体则最为简单,最容易用分子模型进行研究,对它的研究最多,也最为透彻。所以,气体是物理化学所研究的重要物质对象之一,而且在研究液体和固体所服从的规律时往往要借助于它们与气体的关系来进行。因此,气体在物理化学中占有重要的地位。

用来描述物质聚集状态的众多宏观性质中, $p$ (压力)、 $V$ (体积)、 $T$ (热力学温度)三者是物理意义非常明确又易于直接测量的基本性质。根据  $p$ 、 $T$  范围及使用精度的要求,通常把气体分为理想气体和真实气体。

## 1.1 理想气体及其状态方程

### 1.1.1 理想气体状态方程

分子之间的相互作用和分子自身的体积可以忽略不计的气体,称为理想气体。事实上,真正的理想气体并不存在,只能看作真实气体在压力趋近于零时的极限情况。

在计算精度要求不高时,把较高温度或较低压力下的气体作为理想气体,可以简化计算过程,不致带来太大的误差。通常,在低于几千千帕的压力下,理想气体状态方程往往能满足一般的工程计算要求。易液化的气体使用的压力范围要窄一些,而难液化的气体则宽一些。

理想气体状态方程:

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

式中, $p$  的单位为 Pa; $V$  的单位为  $\text{m}^3$ ; $n$  为物质的量,其单位为 mol; $T$  为热力学温度,其单位为 K,它与摄氏温度的关系为  $T/\text{K}=273.15+t/^\circ\text{C}$ ; $R$  为摩尔气体常量,其实验测定值为  $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。例如,在压力为大气压力(101.325kPa)时,1.0mol 气体的体积在 273.15K 时等于  $22.413\text{dm}^3$ ,所以

$$R=\frac{pV}{nT}=\frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 22.413 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1.0 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}}=8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

有了理想气体状态方程,人们又可以把理想气体定义为:在任何温度、任何压力下,都服从理想气体状态方程的气体称为理想气体。

在不同的条件下, $pV=nRT$  有不同的表达式,各种表达式有不同的应用。

(1)  $n$ 、 $T$  一定时即为波义耳(Boyle)定律:

$$p_1V_1=p_2V_2 \quad (1-2)$$

保持温度和气体物质的量不变,气体的体积与压力成反比。

(2)  $n$ 、 $p$  一定时即为查理-盖·吕萨克(Charley-Gay-Lussac)定律:

$$\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2} \quad (1-3)$$

在等压条件下,一定量气体的体积与热力学温度成正比。

(3)  $T$ 、 $p$  一定时即为阿伏伽德罗(Avogadro)定律:

$$\frac{V}{n} = \text{常数} \quad \text{或} \quad \frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2} \quad (1-4)$$

同温同压下同体积气体含有相同数目的分子。

### 1.1.2 理想气体状态方程的应用

(1) 已知  $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$  中三个物理量,可根据  $pV = nRT$  计算第四个物理量。

(2) 计算气体摩尔质量  $M$ 。因  $n = \frac{m}{M}$  ( $n$  为物质的量),则

$$pV = nRT = \frac{mRT}{M}$$

$$\text{即} \quad M = \frac{mRT}{pV} \quad (1-5)$$

(3) 计算气体密度。

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$M = \frac{\rho RT}{p} \quad \text{或} \quad \rho = \frac{pM}{RT} \quad (1-6)$$

**例 1-1** 用管道输送天然气,当输送压力为 200kPa,温度为 25°C 时,管道内天然气的密度为多少? 假设天然气可看作是纯的甲烷(摩尔质量为  $16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

**解** 根据由理想气体的状态方程导出的式(1-6),得

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{200 \times 10^3 \text{ Pa} \times 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 1.295 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

## 1.2 气体混合物

### 1.2.1 分压定律

理想气体混合物是指混合气体中的每一组分都具有理想气体性质的气体混合物。

1810 年左右,英国化学家道尔顿(Dalton)发现,在理想气体混合物中,某一组分 B 的分压  $p_B$  等于该组分在同温( $T$ )、同体积( $V$ )的条件下单独存在时所具有的压力,混合物的总压等于各组分在相同的温度和体积条件下所具有的分压之和,这就是道尔顿分压定律。

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

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_k = \sum_B p_B$$

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n} = x_B \quad (1-7)$$

式中,  $p_B$  为物质 B 的分压;  $p$  为混合物的总压;  $n_B$  为理想气体混合物中组分 B 的物质的量;  $n$  为混合物总的物质的量;  $x_B$  为物质 B 的摩尔分数(又称物质的量分数)。

使用道尔顿分压定律时需要注意,只有在相同的温度和相同的体积下才能使用。该分压



定律原则上只适用于理想气体混合物,但对于非理想气体混合物压力不太高时,也近似可以使用。该定律是处理混合气体的基本定律,也是处理与气体反应有关的化学平衡、反应速率等问题中经常应用的重要公式。

### 1.2.2 分压定律的应用

**例 1-2** 在潜水员自身携带的水下呼吸器中充有氧气(O<sub>2</sub>)和氦气(He)混合气体(氮气在血液中溶解度较大,易导致潜水员患上气栓病,所以以氦气代替氮气)。对一特定的潜水操作来说,将 25℃、0.10MPa 的 46dm<sup>3</sup> 氧气和 25℃、0.10MPa 的 12dm<sup>3</sup> 氦气充入体积为 5.0dm<sup>3</sup> 的储罐中,计算 25℃ 下在该罐中两种气体的分压和混合气体的总压。

**解** 混合前后温度保持不变,氦气和氧气的物质的量不变。

混合前

$$p_1(\text{O}_2) = p_1(\text{He}) = 0.10\text{MPa}, V_1(\text{O}_2) = 46\text{dm}^3, V_2(\text{He}) = 12\text{dm}^3$$

混合气体总体积  $V = 5.0\text{dm}^3$ , 其中

$$p(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)RT}{V} = \frac{p_1(\text{O}_2)V_1(\text{O}_2)}{V} = \frac{0.1\text{MPa} \times 46\text{dm}^3}{5.0\text{dm}^3} = 920\text{kPa}$$

$$p(\text{He}) = \frac{0.1\text{MPa} \times 12\text{dm}^3}{5.0\text{dm}^3} = 240\text{kPa}$$

$$p = p(\text{O}_2) + p(\text{He}) = (920 + 240)\text{kPa} = 1160\text{kPa} = 1.16\text{MPa}$$

## 1.3 真实气体的液化

### 1.3.1 液体的饱和蒸气压

理想气体分子之间没有相互作用力,所以在任何温度、压力下都不可能使其液化。而真实气体则不同,在降低温度和增加压力的情况下都可使气体的摩尔体积减小,分子间距离减小,分子间引力增加,最终导致气体变成液体。

在一定温度下,一个密闭的真空容器中放入某液体,当其蒸发与凝聚的速率相等时,这种动态平衡称为气液平衡。这时蒸气的压力称为该液体在该温度下的饱和蒸气压,简称为液体的蒸气压。

表 1-1 列出了水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压。由表可知,不同物质在同一温度下可具有不同的饱和蒸气压,所以饱和蒸气压是由物质的本性决定的。对于任一种物质,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。

表 1-1 水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压

水		乙醇		苯	
$t/^\circ\text{C}$	$p^*/\text{kPa}$	$t/^\circ\text{C}$	$p^*/\text{kPa}$	$t/^\circ\text{C}$	$p^*/\text{kPa}$
20	2.338	20	5.671	20	9.971
40	7.376	40	17.395	40	24.2111
60	19.196	60	46.008	60	51.993
80	47.343	78.4	101.325	80.1	101.325
100	101.325	100	222.48	100	181.44
120	198.54	120	422.35	120	308.11