

“十二五”普通高等教育本科规划教材

物理化学

夏海涛 主编

PHYSICAL
CHEMISTRY



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科规划教材

物理化学

夏海涛 主编

PHYSICAL
CHEMISTRY



化学工业出版社

·北京·

本书内容包括气体的 pVT 关系、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、统计热力学初步、化学动力学基础、界面现象和胶体化学共十一章。

本书符合应用型人才培养的目标；融入大量教学经验，充分反映改革成果；内容精炼、流畅，对提高教学水平、增强教学效果必将起到良好的作用。

本书可作为高等工科院校化学化工、材料、生物、环境、纺织等专业的教材，也可作为自学考试者和相关工程技术人员参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学/夏海涛主编. —北京: 化学工业出版社, 2015. 1

“十二五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-22113-1

I. ①物… II. ①夏… 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 (2014) 第 245250 号

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 管景岩

责任校对: 吴 静

装帧设计: 张 辉

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 24 字数 631 千字 2015 年 3 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: 49.00 元

版权所有 违者必究



前言

FOREWORD

几年来, 淮海工学院投入了相当的人力和财力, 进行了工科化学系列课程的改革研究与实践。本书是淮海工学院 2012 年校级立项规划教材, 是物理化学——校级精品课程建设的部分成果, 是化学工程与工艺专业——教育部国家特色专业建设点的建设成果, 是江苏省首批人才培养模式创新实验基地——化学工程与工艺应用型人才培养模式创新实验基地建设的部分成果, 是化学工程与工艺专业、材料化学专业和制药工程专业——江苏省特色专业建设的部分成果, 是“十二五”江苏省高等学校重点专业建设的部分成果。

本教材的编写符合课程大纲, 符合应用型人才培养的目标; 融入大量教学经验, 充分反映改革成果; 内容精炼、流畅, 对提高教学水平、增强教学效果必将起到良好的作用。

本书作为应用型人才培养的工科物理化学教材, 特别注重基本概念、基本理论和基本原理的严谨性, 建立了一套完整的物理化学知识结构, 深入浅出地将本学科研究方法融入本教材的各个章节之中, 既体现在基本概念和基本公式的推导演绎过程之中, 又体现在基本的例题与习题之中, 使较为复杂的公式、概念更易被理解和掌握。例如以状态函数方法为基础, 循序渐进, 使读者领会到热力学在物理化学中的重要地位; 重视微分方法的应用, 有利于提高读者对基本概念的深层次的理解; 采用微分的方法定义“摩尔反应焓”, 有利于理解化学变化过程的吉布斯函数变、焓变和熵变的意义; 引入 Planck 方程讨论了相变焓与温度的关系, 从理论上阐述了“四大平衡”的热力学问题; 在传统电化学基础上增加了金属腐蚀内容, 加深了对电化学的理解与应用。

本书由淮海工学院夏海涛任主编; 参加编写工作的还有哈尔滨工业大学刘振琦, 哈尔滨工程大学李茹民, 淮海工学院王明艳、周丽华。其中王明艳编写第一、七章, 夏海涛编写第二、三、四章和第八章, 李茹民编写第五、九章和第十章, 周丽华编写第六章, 刘振琦编写第十一章。淮海工学院卢伯南对一些章节提出了宝贵意见, 在此表示感谢。全书由夏海涛统编定稿, 对一些章节的理论和习题部分进行充实, 并绘制了各章的图示。

本书可作为高等工科院校化学化工、材料、生物、环境、纺织等专业的教材, 也可作为自学考试者和相关工程技术人员的参考书。

虽然编者力求系统完整、概念严谨、理论正确和便于教学, 但限于水平, 不妥之处在所难免, 恳请广大师生和各界读者提出宝贵意见。

编者

目 录

CONTENTS

第一章 气体的 pVT 关系

第一节 理想气体状态方程	1
1. 理想气体状态方程	1
2. 理想气体模型	2
3. 摩尔气体常数	3
第二节 理想气体混合物	3
1. 混合物的组成	4
2. 理想气体状态方程对理想气体混合物的应用	4
3. 道尔顿定律	5
4. 阿马伽定律	6
第三节 气体的液化及临界参数	6
1. 液体的饱和蒸气压	6
2. 临界参数	7
3. 真实气体的 $p-V_m$ 图及气体的液化	7
第四节 真实气体状态方程	8
1. 真实气体的 pV_m-p 图及波义耳温度	8
2. 范德瓦尔斯方程	9
3. 维里方程	11
4. 其它重要方程举例	12
第五节 对应状态原理及普遍化压缩因子图	12
1. 压缩因子	12
2. 对应状态原理	13
3. 普遍化压缩因子图	14
习题	16

第二章 热力学第一定律

第一节 热力学基本概念	19
1. 热力学概论	19
2. 系统和环境	19
3. 状态和状态函数	20
4. 平衡态与平衡态的描述	20
5. 热力学过程	21

6. 液(或固)体的饱和蒸气压	22
第二节 热力学第一定律	22
1. 功	22
2. 热	24
3. 热力学能	24
4. 热力学第一定律	24
第三节 恒容热、恒压热、焓	25
1. 恒容热	25
2. 恒压热	25
3. 焓	26
第四节 热容	26
1. 热容	26
2. C_p 与 C_v 的关系	27
第五节 可逆过程	28
1. 准静态过程	28
2. 可逆过程	30
第六节 热力学第一定律对理想气体的应用	31
1. 焦耳实验	31
2. 理想气体的热力学能	31
3. 理想气体的焓	32
4. 理想气体恒温可逆过程	33
5. 理想气体绝热过程	34
第七节 热力学第一定律在化学变化过程中的应用	37
1. 反应进度	37
2. 摩尔反应焓	38
3. 摩尔反应焓与温度的关系——基希霍夫公式	39
第八节 相变化过程	40
1. 相变焓	40
2. 相变过程功的计算	41
3. 相变过程热力学能的计算	41
第九节 摩尔溶解焓、摩尔稀释焓及摩尔混合焓	41
1. 摩尔溶解焓	41
2. 摩尔稀释焓	41
3. 混合焓	42
第十节 由标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧反应焓计算标准摩尔反应焓	42
1. 标准摩尔生成焓及由标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓	42
2. 标准摩尔燃烧反应焓及由标准摩尔燃烧反应焓计算标准摩尔反应焓	43
3. 恒容反应热与恒压反应热之间的关系	45
4. 盖斯定律	45
第十一节 焦耳-汤姆逊效应	46
1. 焦耳-汤姆逊实验	46
2. 节流膨胀的热力学特征及焦耳-汤姆逊系数	46
3. 焦耳-汤姆逊实验的热力学分析	47

习题	48
----------	----

第三章 热力学第二定律

第一节 卡诺循环	53
第二节 自发过程的共同特征——不可逆性	55
1. 有限温差的热传导过程	55
2. 膨胀过程的方向性	55
3. 摩擦生热的方向性	56
4. 高压气体向低压气体的扩散过程	56
5. 溶质自高浓度向低浓度的扩散过程	56
第三节 热力学第二定律	56
第四节 熵、熵增原理	57
1. 卡诺定理	57
2. 熵	59
3. 克劳修斯不等式	61
4. 熵判据——熵增原理	62
第五节 单纯 pVT 变化熵变的计算	63
1. 环境熵变的计算	63
2. 恒压变温过程熵变的计算	63
3. 恒容变温过程熵变的计算	63
4. 理想气体 pVT 变化过程熵变的计算	64
第六节 纯物质相变过程熵变的计算	65
1. 可逆相变过程熵变的计算	66
2. 不可逆相变过程熵变的计算	66
第七节 热力学第三定律和化学变化过程熵变的计算	67
1. 热力学第三定律	67
2. 规定熵和标准熵	67
3. 标准摩尔反应熵的计算	69
4. 标准摩尔反应熵随温度的变化	69
第八节 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	70
1. 亥姆霍兹函数	70
2. 吉布斯函数	71
3. 三种判据的比较	72
4. 恒温过程亥姆霍兹函数变、吉布斯函数变的计算	74
第九节 热力学基本方程	76
1. 热力学基本方程	76
2. 麦克斯韦关系式	77
3. 吉布斯-亥姆霍兹方程	78
4. 热力学状态方程	79
5. 其它重要的关系式	80
6. 由热力学基本方程计算纯物质 pVT 变化过程的 ΔA , ΔG	82
第十节 克拉佩龙方程	83
1. 克拉佩龙方程	83

2. 固-液平衡、固-固平衡积分式	84
3. 克劳修斯-克拉佩龙方程	84
4. 相变焓与温度的关系——普朗克方程	86
5. 外压对液体饱和蒸气压的影响	86
习题	88

第四章 多组分系统热力学

第一节 偏摩尔量	94
1. 偏摩尔量的由来	94
2. 偏摩尔量定义	94
3. 偏摩尔量的测定方法	96
4. 同一组分的各种偏摩尔量之间的关系	97
5. 吉布斯-杜亥姆方程	98
第二节 化学势	98
1. 化学势的定义	99
2. 多组分单相系统的热力学公式	99
3. 多组分多相系统的热力学公式	100
4. 化学势判据及其应用举例	100
5. 热力学系统的热力学平衡条件	101
第三节 气体的化学势	102
1. 纯理想气体的化学势	102
2. 理想气体混合物中任一组分 B 的化学势	102
3. 纯真实气体的化学势	103
4. 真实气体混合物中任一组分的化学势	103
5. 逸度与逸度系数	103
6. 逸度系数的计算	104
第四节 拉乌尔定律和亨利定律	105
1. 液态混合物、溶液的液气平衡	105
2. 拉乌尔定律	105
3. 亨利定律	106
4. 拉乌尔定律与亨利定律的对比	106
第五节 理想液态混合物	107
1. 理想液态混合物	107
2. 理想液态混合物中任一组分的化学势	107
3. 理想液态混合物的混合性质	108
第六节 理想稀溶液	110
1. 溶剂的化学势	110
2. 溶质的化学势	111
第七节 理想稀溶液的依数性	112
1. 溶剂蒸气压下降	112
2. 凝固点降低 (析出固体纯溶剂)	113
3. 沸点升高 (溶质不挥发)	114
4. 渗透压	115

第八节 真实液态混合物、真实溶液	116
1. 真实液态混合物	116
2. 真实溶液	117
3. 活度系数的求法	118
习题	119

第五章 化学平衡

第一节 化学反应的方向和限度	126
1. 化学反应的摩尔吉布斯函数变	126
2. 化学反应的平衡条件	127
第二节 化学反应等温方程和标准平衡常数	128
1. 化学反应的等温方程	128
2. 标准平衡常数	128
3. 影响标准平衡常数的因素	129
4. 多相反应的平衡常数	130
第三节 平衡常数的实验测定和平衡组成的计算	130
1. 平衡常数测定的一般方法	130
2. 平衡组成的计算	131
第四节 化学反应标准平衡常数的计算	133
1. 由标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$	133
2. 由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$	134
3. 由有关反应计算 $\Delta_r G_m^\ominus$	135
第五节 影响化学平衡移动的因素	135
1. 温度对化学平衡的影响	136
2. 压力对化学平衡的影响	139
3. 惰性组分对化学平衡的影响	140
第六节 同时化学平衡	142
第七节 真实气体反应的化学平衡	143
第八节 液态混合物中反应的化学平衡	144
第九节 液态溶液中反应的化学平衡	146
习题	146

第六章 相平衡

第一节 相律	154
1. 相律的基本概念	154
2. 相律的推导	155
3. 注意事项	157
第二节 单组分系统的相平衡	158
第三节 二组分系统气液平衡相图	159
1. 二组分理想液态混合物的气液平衡相图	159
2. 蒸馏与精馏	162
3. 二组分真实液态混合物的气液平衡相图	163
4. 二组分液态部分互溶系统的气液平衡相图	166
5. 二组分液态完全不溶系统的气液平衡相图	168

第四节 二组分系统固液平衡相图	169
1. 固态完全不互溶系统	170
2. 形成化合物的系统	172
3. 固态部分互溶系统	174
4. 固态完全互溶系统	176
5. 二组分系统复杂相图的分析 and 应用	177
第五节 三组分系统相图	178
1. 等边三角形坐标表示法	178
2. 三组分盐水系统相图	180
3. 部分互溶的三组分系统	181
4. 三组分低共熔混合物系统	183
习题	184

第七章 电化学

第一节 电化学系统和法拉第定律	191
1. 电化学系统	191
2. 电解溶液的导电机理	192
3. 物质量的基本单元	193
4. Faraday 电解定律	194
第二节 离子的电迁移	195
1. 离子的电迁移率	195
2. 离子的迁移数	196
3. 离子迁移数的测定	198
第三节 电导率和摩尔电导率	200
1. 电解质溶液的导电能力	200
2. 电导和电导率	200
3. 摩尔电导率	201
4. 电导的测定	201
5. 电导率、摩尔电导率与浓度的关系	202
6. 离子迁移率与摩尔电导率的关系	204
7. 电导测定的应用	205
第四节 电解质溶液的活度和活度系数	206
1. 强电解质的活度和活度系数	206
2. 离子强度	206
3. 强电解质溶液理论和德拜-休克尔极限公式	207
第五节 可逆电池及可逆电极	209
1. 可逆电池的条件	209
2. 可逆电极及其分类	210
3. 可逆电池的书写方法	211
第六节 可逆电池的热力学	211
1. 电动势 E 与电池反应的吉布斯函数变之间的关系	211
2. 电动势 E 与电池反应熵变 $\Delta_r S_m$ 之间的关系	212
3. 电动势 E 与电池反应焓变 $\Delta_r H_m$ 之间的关系	212

4. 电动势 E 与反应物和产物活度之间的关系——能斯特公式	212
5. 标准电动势 $E^\ominus$ 与 $K^\ominus$ 之间的关系	213
第七节 电动势的测量	213
第八节 可逆电极电势	214
1. 标准氢电极	214
2. 任意电极的电极电势	215
第九节 浓差电池及液接电势	218
1. 电极浓差电池	218
2. 电解质浓差电池	218
3. 液接电势的计算	219
第十节 电动势测定的应用	220
1. 活度积的计算	220
2. 电解质平均活度系数的测定	221
3. 溶液 pH 的测定	222
第十一节 电势-pH 图	222
1. 无 H^+ 或 OH^- 参加的电极反应	223
2. 有 H^+ 或 OH^- 参加的非电化学反应	223
第十二节 分解电压	224
第十三节 极化作用	226
1. 电极的极化与超电势	226
2. 电化学极化的影响因素	227
3. 极化曲线和超电势的测定	228
第十四节 金属腐蚀	230
1. 腐蚀微电池	230
2. 腐蚀电流	231
3. 金属的钝化——阳极过程	232
4. 防腐的办法	233
习题	233

第八章 统计热力学初步

第一节 引言	240
1. 统计热力学研究的对象	240
2. 统计热力学研究系统的分类	240
3. 微观状态的描述	240
第二节 统计力学的基本假设	241
1. 各种微观状态按一定的概率出现	241
2. 宏观量是个微观状态相应的微观量的统计平均值	241
3. 等概率定理	241
4. 玻尔兹曼熵定理	241
第三节 能级分布、状态分布	242
1. 能级分布	242
2. 状态分布	242
3. 分布的概率	243

4. 系统的总微态数	243
第四节 玻尔兹曼分布	244
1. 最概然分布	244
2. 玻尔兹曼分布	246
第五节 玻色-爱因斯坦统计和费米-狄拉克统计	249
1. 玻色-爱因斯坦统计	249
2. 费米-狄拉克统计	249
第六节 粒子配分函数	250
1. 配分函数的析因子性质	250
2. 平动配分函数的计算	250
3. 转动配分函数的计算	252
4. 振动配分函数的计算	253
5. 电子运动的配分函数	254
6. 核运动的配分函数	254
第七节 系统的热力学函数与配分函数的关系	254
1. 内能与配分函数的关系	254
2. 熵与配分函数的关系	256
3. 统计熵与量热熵	257
4. 其它热力学函数与配分函数的关系	257
第八节 统计热力学对理想气体的应用	258
1. 理想气体的热力学能和压力	258
2. 理想气体的热容	258
3. 理想气体的熵	259
第九节 理想气体的化学平衡常数	260
习题	261

第九章 化学动力学基础

第一节 化学反应的速率	266
1. 反应进度定义的反应速率	266
2. 反应物的消耗速率和生成物的生成速率	267
第二节 化学反应的速率方程	268
1. 基元反应	268
2. 质量作用定律	269
3. 非基元反应的速率方程式	270
4. 反应级数	270
第三节 速率方程的积分形式	271
1. 零级反应	271
2. 一级反应	272
3. 二级反应	274
4. n 级反应	277
第四节 反应级数的确定	279
1. 积分法	279
2. 微分法	279

3. 半衰期法	281
4. 隔离法	281
第五节 温度对反应速率的影响	282
1. 范特霍夫经验规则	282
2. 阿累尼乌斯方程	282
3. 温度对反应速率影响的类型	283
第六节 活化能	284
1. 活化能	284
2. 表观活化能	285
第七节 典型的复合反应	286
1. 平行反应	286
2. 对行反应	287
3. 连串反应	288
第八节 链反应	289
1. 直链反应	289
2. 支链反应	290
第九节 复合反应速率方程的近似处理法	291
1. 选取控制步骤法	291
2. 稳态近似法	292
3. 平衡态近似法	293
第十节 反应速率理论简介	294
1. 简单碰撞理论	294
2. 过渡状态理论	296
第十一节 单分子反应机理	298
第十二节 催化作用简介	299
1. 催化反应的一般机理	299
2. 酶催化反应	301
第十三节 溶液中的反应	302
1. 溶剂对反应物分子无明显作用	302
2. 溶剂对反应物分子有明显作用	303
第十四节 光化学反应	304
1. 光化学反应定律	304
2. 光化学反应动力学	305
习题	306

第十章 界面现象

第一节 表面张力	314
1. 比表面吉布斯函数、表面功及表面张力	314
2. 高度分散系统的热力学基本方程	315
3. 影响表面张力的因素	316
第二节 润湿现象	317
1. 润湿的分类	317
2. 接触角与杨氏方程	318

第三节 液体的界面现象	320
1. 弯曲液面的附加压力	320
2. 拉普拉斯方程	320
3. 弯曲液面的饱和蒸气压	323
4. 亚稳状态	324
第四节 固体表面的吸附	325
1. 物理吸附和化学吸附	326
2. 吸附曲线	327
3. 吸附等温式	328
第五节 溶液表面的吸附	331
1. 溶液表面的吸附现象	331
2. 吉布斯吸附等温式	332
3. 表面活性剂	334
习题	335

第十一章 胶体化学

第一节 胶体分散系统及其制备	340
1. 胶体分散系统的分类及其基本特性	340
2. 溶胶的制备	342
3. 溶胶的净化	343
第二节 胶体的光学性质	344
1. 丁达尔效应	344
2. 雷利公式	344
第三节 胶体的动力性质	345
1. 布朗运动	345
2. 扩散	346
3. 溶胶的渗透压	347
4. 沉降与沉降平衡	347
第四节 胶体的电学性质	349
1. 胶团结构和电动现象	349
2. 扩散双电层理论	351
第五节 溶胶的稳定性和聚沉作用	353
1. 溶胶的稳定性	353
2. 电解质的聚沉作用及其影响因素	353
3. 溶胶稳定的 DLVO 理论简介	354
第六节 乳状液	355
1. 两种乳状液	355
2. 乳化剂的作用	355
3. 乳状液的转化和破坏	355
第七节 凝胶	356
1. 凝胶的基本特性和凝胶的分类	356
2. 凝胶的制备	356
3. 凝胶的性质	357

习题.....	357
---------	-----

附 录

附录一	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.....	360
附录二	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓.....	363
附录三	某些气体的摩尔定压热容与温度的关系.....	363
附录四	某些气体的范德瓦尔斯常数.....	364
附录五	某些物质的临界参数常数.....	365
附录六	希腊字母表.....	366

参考文献

第一章 气体的 pVT 关系

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，统称为流体；液体和固体又统称为凝聚态。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，对它的研究已有了较大的进展；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，故对它的研究最多，也最为透彻。

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。众多宏观性质中， p 、 V 、 T 三者是物理意义非常明确，又易于直接测量的基本性质。对于一定量的纯物质，只要 p 、 V 、 T 中任意两个量确定后，第三个量即随之确定，此时就说物质处于一定的状态。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。状态方程的建立常成为研究物质其它性质的基础。

液体和固体两种凝聚态，其体积随压力和温度的变化均较小，即等温压缩率 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 和体膨胀系数 $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 都较小，故在通常的物理化学计算中常忽略其体积随压力和温度的变化。与凝聚态相比，气体具有较大的等温压缩率 κ_T 和体膨胀系数 α_V ，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。根据讨论的 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分别讨论。

第一节 理想气体状态方程

1. 理想气体状态方程

17 世纪中期，人们开始研究低压下 ($p < 1\text{MPa}$) 气体的 pVT 关系，发现了三个对各种气体均适用的经验定律：

(1) **波义耳 (R. Boyle) 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

$$pV = \text{常数} (n, T \text{ 一定})$$

(2) **盖-吕萨克 (J. Gay-J. Lussac) 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

$$V/T = \text{常数} (n, p \text{ 一定})$$

(3) **阿伏伽德罗 (A. Avogadro) 定律** 在相同的温度、压力下，1mol 任何气体占有相同体积，即

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

将上述三个经验定律相结合, 整理可得到如下的状态方程

$$pV = nRT \quad (1.1a)$$

式(1.1a)称为理想气体状态方程。

式中, p 为气体压力, Pa; V 为气体体积, m^3 ; n 为气体物质的量, mol; T 为气体温度, K; R 为摩尔气体常数, 经过实验测定其值为

$$R = 8.314510 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

因 $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ J}$, 故

$$R = 8.314510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在一般计算中, 可取 $R = 8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。因为摩尔体积 $V_m = V/n$, 气体的物质的量 n 又可表示为气体的质量 m 与它的摩尔质量 M 之比 $n = m/M$, 所以理想气体状态方程又常采用以下两种形式

$$pV_m = RT \quad (1.1b)$$

$$pV = (m/M)RT \quad (1.1c)$$

而密度 $\rho = m/V$, 故通过式(1.1a)~式(1.1c)可进行气体 p , V , T , n , W , M , ρ 之间的有关计算。

【例 1.1】 用管道输送天然气, 当输送压力为 200 kPa、温度为 25℃ 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。

解: 因甲烷的摩尔质量 $M = 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由式(1.1c)可得

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{200 \times 10^3 \text{ Pa} \times 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (25 + 273.15) \text{ K}} = 1.294 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

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。相互作用包括分子之间的相互吸引与相互排斥。按照兰纳德-琼斯 (Lennard-Jones) 的理论, 两个分子间的排斥作用与距离 r 的 12 次方成反比, 而吸引作用与距离 r 的 6 次方成反比。以 E 代表两分子间总的相互作用势能, 则可用式(1.2)表示

$$E = E_{\text{吸引}} + E_{\text{排斥}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1.2)$$

式中, A , B 分别为吸引和排斥常数, 其值与物质的分子结构有关。将式(1.2)以图的形式表示, 即为著名的兰纳德-琼斯势能曲线, 如图 1.1 所示。

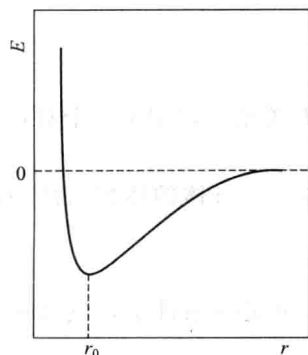


图 1.1 兰纳德-琼斯势能曲线

由图 1.1 可知, 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; 液体和固体的存在, 正是分子间有相互吸引作用的证明; 而液体、固体的难于压缩, 又证明了分子间在近距离时表现出的排斥作用。

(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。但各气体在适用理想气体状态方程时多少有些偏差; 压力越低, 偏差越小, 在极低压力下理想气体状态方程可较准确地描述气体的行为。极低的压力意味着分子之间的距离非常大, 由图