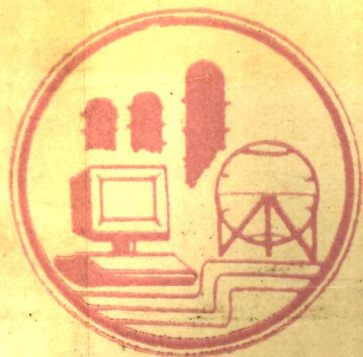


高等学校教学用书



物理化学

王光信 刘澄凡 张积树 编

化学工业出版社

高等学校教学用书

物 理 化 学

王光信 刘澄凡 张积树 编

化学工业出版社

• 北 京 •

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学/王光信编著.-北京: 化学工业出版社, 1994.7
(1995.5 重印)
高等学校教学用书
ISBN 7-5025-1381-7

I. 物… II. 王… III. 物理化学-高等学校-教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 03061 号

出版者 化学工业出版社 (北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长 俸培宗 **总编辑** 蔡剑秋

发 行 新华书店北京发行所

印 刷 通县京华印刷厂

装 订 通县京华印刷厂

版 次 1994 年 7 月第 1 版

印 次 1995 年 3 月第 2 次印刷

开 本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$

印 张 $18 \frac{3}{4}$

字 数 479 千字

印 数 5 001—7 400

定 价 12.60 元

序 言

本书是根据国家教委工科化学课程教学指导委员会制订的高等工业学校“物理化学课程教学基本要求”编写的。适用于工科各专业（尤其是化工类专业）本科、专科物理化学课程的教学。

本书有以下几个特点。

① 本书内容不超出“基本要求”所规定的内容，为的是将篇幅用于写深、写透，这样有利于掌握这门理论性较强的课程。力求作到简而明。

② 国际单位制的出现给物理化学带来的不仅是一些物理量单位的变更，实际上还导致许多术语需要重新定义，一些公式改变了形式。本书对此作了充分的考虑。书中严格遵照国家标准，采用法定计量单位关于物理量表示法及其运算规则的有关规定。

③ 作者总结了 30 多年的教学经验，对物理化学中出现的焓、熵、化学势等抽象概念既简明又准确地做了介绍，并在后继的内容中引导学生逐步加深对这些概念的理解。作者对全书及各章节的编排作了精心设计，文字叙述通俗易懂，有助于学生掌握好物理化学的基本内容。

本书的编排、内容取舍及难点的处理等重大问题都是参加编写者共同反复研讨后确定的。各章执笔人分别为：王光信教授（1、3、6 及 9 章）、刘澄凡教授（2、4 及 7 章）和张积树副教授（5 及 8 章）。全书由王光信教授统稿，陈宗淇教授审定。

本书在编写过程中得到陈宗淇教授的热情鼓励。青岛化工学院物理化学教研室全体教师的教学实践丰富了本书的内容。作者对所有关心、支持和协助本书出版的人士表示诚挚的感谢。

作者水平所限，书中恐有许多疏漏和不当之处，敬请读者不吝赐教。

编 者

1993 年 12 月于青岛

目 录

第 1 章 气体	1
1.1 低压下气体压力、体积和温度的关系	1
1.2 理想混合气体的性质	5
1.3 实际气体状态方程	7
1.4 通用压缩因子图	11
本章基本要求	14
习题	15
第 2 章 热力学第一定律	16
2.1 基本概念	16
2.2 热力学第一定律	20
2.3 焓与热容	23
2.4 热力学第一定律在物理变化中的应用	27
2.5 热化学	40
本章基本要求	49
习题	49
第 3 章 热力学第二定律	52
3.1 热力学第二定律	52
3.2 熵变的计算及自发性的判断	57
3.3 热力学第三定律	62
3.4 赫姆霍兹函数和吉布斯函数	65
3.5 偏摩尔量与化学势	71
本章基本要求	77
习题	77
第 4 章 化学平衡	79
4.1 化学反应的方向和限度	79
4.2 平衡常数和平衡组成的计算	85
4.3 各种因素对化学平衡的影响	91
4.4 实际气体的化学平衡	99
本章基本要求	104
习题	104
第 5 章 统计热力学初步	107
5.1 基本概念	107
5.2 分子运动状态和能级公式	108
5.3 玻尔兹曼分布	111
5.4 配分函数及其计算	116

5.5	热力学函数与配分函数的关系	119
5.6	理想气体反应的平衡常数	125
	本章基本要求	128
	习题	129
第6章	相平衡	131
6.1	相律	131
6.2	单组分系统的相平衡	133
6.3	稀溶液的性质	137
6.4	液态多组分系统中各组分的化学势	144
6.5	二组分混合物的气-液相平衡	149
6.6	二组分凝聚系统相平衡	156
6.7	三组分系统相图简介	159
	本章基本要求	160
	习题	161
第7章	电化学	164
7.1	法拉第电解定律	164
7.2	电导	166
7.3	强电解质溶液理论简介	172
7.4	原电池	178
7.5	可逆电池热力学	181
7.6	电极电势	182
7.7	各类电极和电池电动势的计算	188
7.8	电池电动势测定的应用	192
7.9	电解过程和极化现象	194
	本章基本要求	199
	习题	199
第8章	表面现象和胶体	203
8.1	比表面吉布斯函数	203
8.2	液体的表面现象	206
8.3	气-固表面上的吸附	209
8.4	溶液表面层的吸附现象	213
8.5	润湿和毛细现象	216
8.6	胶体与粗分散系统	218
	本章基本要求	224
	习题	224
第9章	化学动力学	227
9.1	基本概念	227
9.2	简单级数反应的动力学方程	232
9.3	速率方程的确定	238
9.4	典型复合反应	242

9.5 复合反应动力学处理中的近似方法	245
9.6 链反应动力学	247
9.7 温度对反应速率的影响	250
9.8 反应速率理论	255
9.9 溶液中反应动力学	263
9.10 催化反应动力学	265
9.11 光化学反应动力学	270
本章基本要求	273
习题	273
附录	278
附录 1 国际单位制	278
附录 2 元素的相对原子质量表 (1985)	280
附录 3 基本常数	280
附录 4 某些物质的临界参数	281
附录 5 几种液体的蒸气压和正常沸点	282
附录 6 某些气体的等压热容与温度的关系	282
附录 7 某些物质的标准生成焓, 标准生成吉布斯函数, 标准熵及热容 (25℃)	283
附录 8 某些有机化合物的标准燃烧焓 (25℃)	287
附录 9 某些物质的吉布斯自由能函数和焓函数	288
习题答案	290

第1章 气 体

内 容 提 要

本章介绍理想气体状态方程及理想混合气体的行为。在讨论实际气体与理想气体偏差的基础上,介绍实际气体状态方程及通用压缩因子图。

1.1 低压下气体压力、体积和温度的关系

1.1.1 物质的聚集状态

物质有三种主要的聚集状态:气态、液态和固态,也分别称为气体、液体和固体。同一物质在不同的外界条件(如温度、压力等)下,可处于不同的聚集状态;相同的外界条件下,不同的物质可处于不同的聚集状态。物质以哪种聚集状态存在,从微观上看,主要取决于物质分子的热运动和分子间的相互作用力。后一因素与物质分子间的距离密切相关。

较低温度和较高压力下,物质分子间的距离较小且分子的热运动不很剧烈。这种情况下,较强的分子间吸引力将热运动较弱的分子紧密地联系在一起,分子只能在平衡位置附近作微小的振动。宏观上看,物质处于固体状态。在一定的温度和压力下固体有一定的体积和固定不变的形状。

将固体加热,随温度升高,分子的热运动加剧。温度升高到一定程度(高于熔点)时,分子不仅能剧烈地振动,而且能离开平衡位置移动。不过此时分子间仍有较强的相互作用力使分子之间保持着相对恒定的距离。宏观上看,物质处于液体状态。在一定的温度和压力下,液体具有一定的体积,但无固定的形状,它的形状随容器的形状而改变。

在更高的温度(高于沸点)和较低的压力下,物质分子的热运动十分剧烈,分子间距离非常大。相距很远的分子间作用力相当微弱,已经束缚不住剧烈运动的分子,物质的分子弥漫整个容器的空间。宏观上看,物质处于气体状态。气体的体积及形状由容器的体积及形状而定。

气体和液体可以流动,统称为**流体**。固体和液体分子间的距离比气体小得多,因此它们的密度远比气体大。固体和液体统称为**凝聚态**。

在物理化学中将一部分物质划分出来作为研究对象,称为**系统**。系统中物理性质和化学性质完全相同的部分称为**相**。各种气体总能均匀地混合成均一的相,为**单相系统**。纯液体或溶液也是单相系统。不互溶的液体(如水和苯)之间有相的界面分隔开,为**多相系统**。通常液体与其蒸气共存,构成由液体相(简称液相)和蒸气相(简称气相)组成的两相系统。液体蒸发时,物质即由液相转变成气相。物质在不同相之间的转移称为**相变化**。

与液体、固体相比,气体分子间的相互作用力弱得多,因此气体的宏观性质(如温度、压力和体积等)之间存在着较为简单的规律。通常对化学热力学的研究首先从讨论气体的性质入手。

1.1.2 低压下气体压力、体积和温度的关系

通常可用数量(物质的量 n 或质量 m)、压力 p 、体积 V 和温度 T 四个基本宏观物理量来描述纯流体的状态。要描述混合物的状态,除 n 、 p 、 V 和 T 外,还有混合物中各组分的浓度。均匀纯流体的 n 、 p 、 V 和 T 之间有一定的函数关系,可用代数方程式表示它们之间的关系,这种方程式称为**状态方程**。在介绍气体的状态方程之前,先简单介绍一下这几个基本物理量。

物质的量 物质的质量 m 除以物质的摩尔质量 M 得物质的量 n ,单位为摩(尔)mol,即:

$$n = m/M \quad (1-1)$$

压力 物理化学中通常提到的压力实际上是压强。它是垂直作用于单位面积上的力。国际单位制(SI)中,压力的单位叫**帕斯卡**(Pascal),用符号Pa(帕)表示。每平方米(m^2)面积上受到1牛顿(N)垂直作用的力为1帕斯卡(Pa),故 $1\text{Pa} = 1\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。用帕斯卡作为压力的单位显得太小,常用千帕(kPa)或兆帕(MPa)作单位, $1\text{kPa} = 10^3\text{Pa}$, $1\text{MPa} = 10^6\text{Pa}$ 。

标准大气压是过去常用的非SI压力单位。标准大气压简称大气压(atm)。 $1\text{atm} = 101.3\text{kPa}$ 。 101.3kPa 被选定为**标准态压力**,简称**标准压力**,以 $p^\ominus$ 表示^①。

温度 国际单位制中采用热力学温标,即以水的正常冰点以下 273.15 度 (-273.15°C) 作为温标的零点——0K,用水的三相点温度 (273.16K) 的 $1/273.16$ 作为1度(这样的分度与摄氏温标的分度相等),用这种温标表示的温度称为**绝对温度**或**热力学温度**。绝对温度的单位叫**开尔文**(Kelvin),符号为K(开)。用 T 和 t 分别代表绝对温度和摄氏温度,两种温标的换算关系如下:

$$T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273.15 \approx t/^\circ\text{C} + 273 \quad (1-2)$$

体积 国际单位制中体积的单位为立方米(m^3)或升(L), $1\text{L} = 1\text{dm}^3 = 10^{-3}\text{m}^3$ 。

气体 n 、 p 、 V 和 T 之间的函数关系用气体的状态方程来表示。状态方程是由实验结果归纳出来的。上一世纪因实验技术的限制,科学家们只在较低压力下进行实验,实验的精度也不很高。在这种情况下,归纳出一个低压下各种气体通用的状态方程:

$$pV = nRT \quad (1-3)$$

R 为对各种气体通用的比例常数,称为**摩尔气体常数**,简称**气体常数**, $R = 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。J(焦)为SI能量单位**焦耳**(Joule)的符号, $1\text{J} = 1\text{N} \cdot \text{m}$ 。

可导出用非SI单位表示的气体常数。

$$\begin{aligned} R &= 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} / (1.013 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{atm}^{-1}) \\ &= 8.314\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} / (1.013 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}) \\ &= 0.08206\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由于非SI单位卡路里(Calorie)与焦耳间的关系为 $1\text{cal} = 4.184\text{J}$,故:

$$R = 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} / 4.184\text{J} \cdot \text{cal}^{-1} = 1.987\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

下面对式(1-3)略加讨论。

①一定量气体(n 为常数)在一定温度下(T 也为常数),体积与压力成反比,即:

$$V \propto 1/p \quad (n, T \text{ 为常数})$$

或

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \cdots = p_k V_k = \text{常数} \quad (n, T \text{ 为常数}) \quad (1-4)$$

下标1、2、 $\cdots$ 、 k 代表不同状态。上面的规律早在式(1-3)建立之前已为波义尔(R. Boyle)所发现,称为**波义尔定律**。

① 已提出选用 100kPa 作为标准压力的方案,但目前尚未被广泛采用。

②一定量气体 (n 为常数) 在一定压力下 (p 也为常数), 体积与绝对温度成正比, 即:

$$V \propto T \quad (n, p \text{ 为常数})$$

或

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 = \cdots = V_k/T_k = \text{常数} \quad (n, p \text{ 为常数}) \quad (1-5)$$

这是早在式 (1-3) 建立之前发现的**盖·吕萨克 (Gay-Lussac) 定律**。

③在相同的温度、压力下, 相同体积容器中的任何气体含有相同数目的分子, 故物质的量相同。原因是 $n_1 = n_2 = \cdots = pV/RT$ 。这是 1811 年由阿伏伽德罗 (A. Avogadro) 总结出的**阿伏伽德罗定律**。经测定, 273.15K、101.3kPa 下, 22.414dm³ 体积中, 任何气体均为 1mol, 即包含 6.02205×10^{23} 个分子。这一数值称为**阿伏伽德罗常数**, 用 L 表示, $L = 6.02205 \times 10^{23}$ (个分子) $\cdot \text{mol}^{-1}$, 常写成 $L = 6.02205 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 。后一写法略去了分子个数的单位。

1mol 气体所占有的体积称为**摩尔体积**, 用 V_m 表示。 $V_m = V/n$ 。根据阿伏伽德罗定律, 在一定的温度、压力下任何气体的 V_m 均相同。

由于低压下气体的 n 、 p 、 V 和 T 之间存在式 (1-3) 的关系, 所以这四个物理量中只要知道其中任意三个, 利用式 (1-3) 可求算另一个。下面举例说明。

例 1.1 某化工车间每小时需用 500kg 乙烯。现拟建一存气量为该车间 1h 用气量的乙炔气柜。气柜中乙炔的温度按 30℃、压力按 0.140MPa 考虑, 计算气柜的体积应多大。

解: 按式 (1-2),

$$T/\text{K} = 30/^\circ\text{C} + 273 = 303$$

乙烯的摩尔质量 $M = 0.02805 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将 $n = m/M$ 代入式 (1-3), 气柜的体积:

$$\begin{aligned} V &= \frac{mRT}{Mp} = \frac{500 \text{kg} \times 8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 303 \text{K}}{0.02805 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.140 \text{MPa}} \\ &= \frac{500 \text{kg} \times 8.314 \text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 303 \text{K}}{0.02805 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.40 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}} = 321 \text{m}^3 \end{aligned}$$

例 1.2 压缩机每分钟可吸入 40.0m³ 的空气。测得入口处空气压力为 0.100MPa, 温度为 30℃, 压缩后空气压力为 0.250MPa, 温度为 120℃。计算压缩机每分钟送出压缩空气的体积。

解: 设每分钟压缩机吸入和排出空气的压力、体积、温度和物质的量分别为 p_1 、 V_1 、 T_1 、 n_1 和 p_2 、 V_2 、 T_2 、 n_2 。对压缩前后的空气分别应用式 (1-3)。由于操作平稳时 $n_1 = n_2$, 则 $p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$ 。每分钟压缩机送出的压缩空气体积:

$$V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{p_2 T_1} = \frac{0.100 \text{MPa} \times 40.0 \text{m}^3 \times (120 + 273) \text{K}}{0.250 \text{MPa} \times (30 + 273) \text{K}} = 20.8 \text{m}^3$$

1.1.3 理想气体

精确的实验表明, 式 (1-3) 只对较高温度和很低压力下的气体才适用。温度越高, 压力越低, 气体的行为越符合式 (1-3) 的关系; 反之, 气体的温度越低, 压力越高, 气体的行为就越偏离式 (1-3)。式 (1-3) 是各种气体在压力趋于零的极限状态下的表现, 这是一种理想的状态。在这种理想状态下气体 n 、 p 、 V 和 T 间的关系完全符合式 (1-3), 气体这种行为称为**理想行为**。式 (1-3) 称为**理想气体状态方程**。在任何条件下 n 、 p 、 V 和 T 的关系均符合理想气体状态方程的气体称为**理想气体**。

理想气体是从实际气体行为中抽象出来的一种概念, 客观上并不存在, 因为实际上没有一种气体能在任何条件下均严格地遵从理想气体状态方程。可是各种气体当温度足够高, 压力足够低, 在一定的测量精度要求之内, 其 n 、 p 、 V 和 T 的关系可以完全符合理想气体状态

方程。在这种情况下气体就具有理想气体的行为，或者说，可以将这种情况下的气体当作理想气体看待。

提出理想气体这个概念是因为它的状态方程比较简单，研究理想气体的行为比较方便。客观上存在的实际气体的行为比理想气体复杂得多。在物理化学中常常先将实际气体当作比较简单的理想气体来研究，然后将研究的结果按实际气体行为与理想气体行为的偏差作适当的修正，就可以准确地揭示实际气体的规律。此研究问题的方法十分有效，在物理化学中常使用。这也是要引入理想气体概念的主要原因。

气体处于较高温度和较低压力下就能符合理想气体状态方程，呈现理想行为。“较高温度和较低压力”首先与各种气体的本性（主要是分子间作用力与分子的大小）有关，但也取决于计算和测量的精度要求。在通常的精度要求下，大多数气体在常温、常压下就可看作理想气体。可是也有些气体，如 CO_2 、 NH_3 等，在常温、常压下与理想行为偏离较大。所以，各种气体符合理想气体状态方程的温度和压力范围不一样。有如下规律：越难液化的气体，即沸点越低的气体（如 H_2 、 He 、 Ar 等），符合理想气体状态方程的温度和压力范围越宽，即可在比较低的温度和比较高的压力下应用理想气体状态方程；反之，易液化的气体，即沸点较高的气体（如 CO_2 、 NH_3 、 SO_2 等）符合理想气体状态方程的温度和压力范围就较窄，甚至在较高的温度和很低的压力下也与理想行为有明显的偏差。表 1-1 列举的数据可说明这一规律。

表 1-1 不同沸点气体摩尔体积的比较

气体	沸点/℃	$V_m / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ (0℃、101.3kPa)
理想气体		22.414
H_2	-252.7	22.43
O_2	-183.0	22.40
CO_2	-78.5	22.27
SO_2	-10.0	21.89

一种气体在一定的温度和压力条件下能否看作理想气体，除与气体本性有关外，也应考虑到测量和计算的精度。例如 H_2 和 He 等难液化气体在室温和常压下，一般可以看作理想气体。可是在精度很高的测量中，它们与理想行为的偏离仍可以察觉；反之， CO_2 、 NH_3 等易液化气体的行为虽然在室温和常压下明

显偏离理想行为，可是在精度要求不高的估算中，仍然可以将它们当作理想气体来处理。

定性地分析一下理想气体的微观特征。

如前所述，理想气体是实际气体在压力趋于零的极限状态下的表现。既然压力极低，气体分子间的距离就非常大，分子间的作用力就弱到可以忽略不计。此外，分子间距离很大时，气体分子本身的体积与分子之间的自由空间相比也可忽略不计。例如 0℃、101.3kPa 下，1mol N_2 气的体积 $V_m = 22.40 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 V_m 包括两部分：一部分为 6.022×10^{23} 个 N_2 分子的体积，叫**分子本身体积** b ；另一部分为各个分子之间的**自由空间** V_f 。 N_2 分子的有效半径 $r \approx 1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ，因此：

$$b = L \times \frac{4}{3} \pi r^3 = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times \frac{4}{3} \times 3.1416 \times (1.5 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \approx 8.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

N_2 气中 N_2 分子本身体积在总体积中所占的比例为：

$$\frac{b}{V_m} \times 100\% = \frac{8.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{22.40 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \times 100\% \approx 0.04\%$$

这种情况下忽略气体分子本身体积，将分子看作无体积的质点，认为气体的总体积都是可以压缩的自由空间，即 $V_m = V_f$ 是合理的。

如果将 N_2 气压缩到 10MPa，此时 0℃ 下 N_2 的摩尔体积 $V_m = 0.211 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于分子本身体积 b 不变，此时 b 在总体积中所占的比例为：

$$\frac{b}{V_m} \times 100\% = \frac{8.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{0.211 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \times 100\% = 4.0\%$$

显然，在高压下忽略气体分子本身体积就会造成明显误差。

用理想气体状态方程描述气体行为实际上是将气体分子看作无体积的质点，分子之间又无相互作用力。因此当压力增大时，整个气体的体积都可以成比例地被压缩。实际气体由于分子本身总有一定的体积，分子之间又存在着相互作用力。尤其是当分子间距离比较小（温度较低，压力较高）时，这两个因素的影响表现得更为明显。对于实际气体，只有分子之间的自由空间，即 V_f 部分可以被压缩，分子本身体积 b 则保持不变。可是由于分子间存在着作用力，所以即便是自由空间也不能随压力增大而按比例地被压缩。分子本身体积不能忽略和分子间存在着作用力使得实际气体不能符合理想气体状态方程，这是造成实际气体行为偏离理想行为的根本原因。

难液化的气体与易液化的气体相比，由于前者分子间吸引力较弱，所以即便在较高压力下仍可忽略分子间的作用力，从而符合理想气体状态方程的温度和压力范围就比较宽。

1.2 理想混合气体的性质

1.2.1 分压定律

各种不同的气体可以均匀地混合在一起。由 k 种气体组成的混合气体中各组分的摩尔质量和物质的量分别为 $M_1, n_1, M_2, n_2, \dots, M_k, n_k$ 。混合气体的质量 $m = \sum_B n_B M_B$ ，物质的量 $n = \sum_B n_B$ ，则混合气体的平均摩尔质量：

$$\bar{M} = \frac{m}{n} = \frac{\sum_B n_B M_B}{\sum_B n_B} = \frac{n_1}{\sum_B n_B} M_1 + \frac{n_2}{\sum_B n_B} M_2 + \dots + \frac{n_k}{\sum_B n_B} M_k \quad (1-6)$$

下标 B 代表系统中任一组分。

定义混合系统中任意组分 B 的物质的量在系统总物质的量中所占的比例为该组分的**摩尔分数或物质的量分数**，以 x_B 表示，即：

$$x_B \equiv n_B / \sum_B n_B$$

显然，混合系统中各组分摩尔分数之和 $\sum_B x_B = 1$ 。混合气体中某组分 B 的摩尔分数常用 y_B 表示，以 $y_B = n_B / \sum_B n_B$ 代入式 (1-6) 则：

$$\bar{M} = y_1 M_1 + y_2 M_2 + \dots + y_k M_k$$

或

$$\bar{M} = \sum_B y_B M_B \quad (1-7)$$

式 (1-7) 表明，混合系统的平均摩尔质量是混合系统所含各组分的摩尔分数与其摩尔质量乘积之和。式 (1-7) 不仅适用于混合气体，也适用于液体混合物及固体混合物。

1801 年英国化学家道尔顿 (J·Dalton) 发现：混合气体的总压力等于其中各组分的分压之和。这个规律被称为**分压定律**，用公式表示则为：

$$p = \sum_B p_B \quad (1-8)$$

式中 p 为混合气体的总压力， p_B 为组分 B 的**分压力**，简称**分压**。对分压的定义是：混合气体中任一组分单独存在，并具有与混合气体相同的温度和体积时所具有的压力称为该组分的分

压力。

分压定律是混合气体及其中各组分均具有理想行为的必然结果。如混合气体及其中各组分均符合理想气体状态方程，则：

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{(\sum_B n_B) RT}{V} = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \cdots + \frac{n_k RT}{V} = p_1 + p_2 + \cdots + p_k = \sum_B p_B$$

任一组分 B 的分压与混合气体总压之比为：

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B RT \cdot V^{-1}}{n RT \cdot V^{-1}} = \frac{n_B}{n} = y_B$$

故

$$p_B = y_B p \quad (1-9)$$

式 (1-9) 是目前通用的分压定义，即混合气体中任一组分的分压为该组分的摩尔分数与混合气体总压的乘积。对于理想气体，按式 (1-9) 定义的分压与过去定义的分压是一致的。但是在较低温度、较高压力下，实际气体混合物的行为偏离理想行为，因此实际混合气体不遵从分压定律。不过实际混合气体中各组分的分压仍按式 (1-9) 来定义。由于混合气体中 $\sum_B y_B = 1$ ，因而仍能得到式 (1-8) 的结果。但在此情况下，实际混合气体中任一组分 B 的分压只是 $y_B p$ ，它不再等于与混合气体相同温度下，该组分单独占有混合气体总体积时表现出的压力。

1.2.2 分体积定律

混合气体中某组分 B 单独存在，且在与混合气体相同的温度与压力下所具有的体积称为该组分的分体积 V_B 。

1880 年阿马格 (E. H. Amagat) 发现，低压下混合气体的总体积 V 等于各组分的分体积之和。这个规律称为分体积定律。若混合气由 k 种组分组成，则分体积定律的数学表达式为：

$$V = V_1 + V_2 + \cdots + V_k$$

或：

$$V = \sum_B V_B \quad (1-10)$$

分体积定律也是低压下气体表现出理想行为的必然结果。如果混合气及其中各组分均符合理想气体状态方程，则可导出式 (1-10)。图 1-1 示意地表示理想混合气体中各组分的分体积与总体积之间的关系。

图 1-1 分体积定律解说图

混合气体中任一组分的分体积与混合气体总体积之比叫该组分的体积分数。若混合气体及其中各组分均符合理想气体状态方程，则：

$$\frac{V_B}{V} = \frac{n_B RT p^{-1}}{n RT p^{-1}} = \frac{n_B}{n}$$

$$V_B/V = y_B$$

$$(1-11)$$

即理想混合气体中任一组分的体积分数等于其摩尔分数。

例 1.3 25℃下, 将 6.00dm³、0.100MPa 的 H₂ 气与 2.00dm³、0.100MPa 的 N₂ 气通入 2.00dm³ 抽空的容器中。计算混合气中各组分的体积百分数、分体积、混合气的总压及各组分的分压。

解: 对通入容器前的各气体分别应用理想气体状态方程:

$$n(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)V(\text{H}_2)}{RT} = \frac{0.100\text{MPa} \times 6.00\text{dm}^3}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\text{K}} = 0.242\text{mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)V(\text{N}_2)}{RT} = \frac{0.100\text{MPa} \times 2.00\text{dm}^3}{8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\text{K}} = 0.0807\text{mol}$$

混合后各组分的摩尔分数为:

$$y(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} = \frac{0.242\text{mol}}{0.242\text{mol} + 0.0807\text{mol}} = 0.750$$

$$y(\text{N}_2) = 1 - y(\text{H}_2) = 1 - 0.750 = 0.250$$

由于混合气中各组分的体积分数等于其摩尔分数, 故各组分的体积百分数为:

$$V(\text{H}_2)\% = y(\text{H}_2) \times 100\% = 0.750 \times 100\% = 75.0\%$$

$$V(\text{N}_2)\% = y(\text{N}_2) \times 100\% = 0.250 \times 100\% = 25.0\%$$

按分体积定律, 各组分的分体积为:

$$V(\text{H}_2) = y(\text{H}_2)V = 0.750 \times 2.00\text{dm}^3 = 1.50\text{dm}^3$$

$$V(\text{N}_2) = V - V(\text{H}_2) = 2.00\text{dm}^3 - 1.50\text{dm}^3 = 0.500\text{dm}^3$$

对混合气应用理想气体状态方程, 则总压为:

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} = \frac{[n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)]RT}{V} \\ &= \frac{(0.242\text{mol} + 0.0807\text{mol}) \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\text{K}}{2.00\text{dm}^3} \\ &= 4.00 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2} = 400\text{kPa} \end{aligned}$$

根据式(1-9), 各组分的分压为:

$$p(\text{H}_2) = y(\text{H}_2)p = 0.750 \times 400\text{kPa} = 300\text{kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = p - p(\text{H}_2) = 400\text{kPa} - 300\text{kPa} = 100\text{kPa}$$

1.3 实际气体状态方程

1.3.1 范德华方程

在较低温度和较高压力下, 气体分子间的距离较小, 分子之间的相互作用力比较强, 因此在考虑气体的行为时就不再能忽略分子之间的作用力和分子本身的体积, 故不再能将整个气体的体积都看作可以被压缩的自由空间。为描述实际气体的行为, 已提出了各种实际气体状态方程, 本节介绍几种有代表性的实际气体状态方程。

1873 年范德华 (van der Waals) 从实际气体与理想气体的主要偏差出发, 提出下面的范德华方程:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-12)$$

式中 a 、 b ——与气体种类有关的特性常数, 称为范德华常数。

表 1-2 为部分气体的范德华常数。

当 $n=1\text{mol}$ 时, 范德华方程为:

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (1-13)$$

将范德华方程与理想气体状态方程加以对比, 不难看出范德华常数的物理意义。

(1) 反映分子间作用力的校正项 a/V_m^2

理想气体分子间没有相互作用力, 所以理想气体状态方程中的压力是各分子都不受其它分子影响, 自由地进行热运动撞击容器器壁所产生的垂直于壁面的力。实际气体的分子间有相互作用力, 而且一般表现为相互吸引。在吸引力的牵制下, 器壁附近的实际气体分子就不能象

表 1 2 气体的范德华常数

气体	$a/(\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b \times 10^5/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	气体	$a/(\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b \times 10^5/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	气体	$a/(\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b \times 10^5/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
Ar	0.1363	3.219	Cl_2	0.6577	5.622	CH_4	0.2282	4.278
H_2	0.0247	2.661	CO_2	0.3639	4.267	C_2H_4	0.4529	5.714
O_2	0.1378	3.183	H_2O	0.5535	3.049	C_2H_6	0.5560	6.380
N_2	0.1408	3.913	NH_3	0.4224	3.707	C_6H_6	1.823	1.154

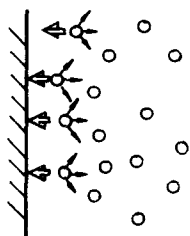


图 1-2 分子间吸引力对压力的影响

理想气体分子那样自由地运动。总的来看, 对于撞击器壁的实际气体分子, 受到周围其它分子向后的吸引力, 其效果相当于实际气体分子撞击器壁产生的压力比理想情况(无分子间作用力的情况)下产生的压力减小某一值 p_i , p_i 称为内压力(图 1-2)。内压力反映了实际气体分子间的作用力对气体压力所产生的影响。如果实际气体的压力 p 加上内压力 p_i , 则相当于实际气体不存在分子间作用力时表现出的压力, 即 $p + p_i$ 为实际气体理想化以后应产生的压力。

由于内压力产生于分子间的相互吸引力, 所以它应与气体的密度 ρ 成正比; 同时, 内压力又与单位时间内撞击器壁的分子数目成正比, 这一因素也与气体的密度成正比。因此, 总起来看, 内压力应与气体密度的平方成正比, 即 $p_i \propto \rho^2$ 。在一定温度下, 对于定量气体(例如 1mol 气体), 其密度和体积成反比, 故内压力 $P_i \propto 1/V_m^2$ 或可写成:

$$p_i = a/V_m^2 \quad (1-14)$$

式中的比例系数 a 就是与气体分子间作用力有关的范德华常数。不同气体, 分子间作用力大小不同, a 的数值也不相同。

如果只从分子间作用力的角度考虑, 将实际气体的压力 p 改用 $p + a/V_m^2$ 代替, 这就校正了实际气体分子间作用力对压力的影响, 从而应符合理想气体状态方程。因此, 只考虑分子间作用力因素, 实际气体状态方程应取如下形式:

$$(p + a/V_m^2)V_m = RT$$

(2) 反映分子本身体积的校正项 b

理想气体的分子被看作无体积的质点, 而实际气体的分子总有一定的体积。低压下气体的密度小, 分子间的距离很大, 与可以被压缩的自由空间相比, 气体分子本身体积可以忽略不计, 从而可将分子看作无体积的质点。在 1.1 节中曾计算过, 当压力较高时, 分子本身体积的忽略就会招致明显的误差。在这种情况下, 实际气体真正可以膨胀或压缩的自由空间应当是气体总体积减去气体分子本身体积。从校正分子本身体积的角度考虑, 只要将实际气体的 V_m 改为

$V_m - b$, 理想气体状态方程仍可成立。因此, 只考虑分子本身体积因素的实际气体状态方程应取如下形式:

$$p(V_m - b) = RT$$

式中 b 为与气体分子本身体积有关的范德华常数。不同气体, 分子的大小不同, b 的数值也不同。

范德华综合考虑了实际气体分子间作用力及分子本身体积两方面因素, 提出了式(1-13)。虽然范德华方程建立在对实际气体模型进行理论分析的基础上, 但方程中所包含的两个范德华常数都是由实测的 p 、 V 和 T 的数据推算出来的。所以范德华方程是一个半理论、半经验的实际气体状态方程。

1.3.2 范德华方程的应用

应用范德华方程对气体的 n 、 p 、 V 和 T 进行计算可分为两种类型。下面结合实例加以介绍。

(1) 求 T 或 p

欲利用范德华方程由气体的 n 、 p 和 V 计算 T , 可将式(1-12)和(1-13)分别除以 nR 和 R , 则得方程(1-15):

$$T = \frac{1}{R} \left(\frac{p}{n} + \frac{na}{V^2} \right) (V - nb) \quad (1-15)$$

$$T = \frac{1}{R} \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) \quad (1-16)$$

将 n 、 p 和 V (或 V_m) 的数据代入上面两式之一, 即可求得 T 。

例 1.4 将 10.0 mol N_2 气装在 10.0 dm^3 的钢瓶中, 测得 N_2 气的压力为 2.50 MPa , 试用范德华方程计算 N_2 气的温度。

解: 从表 1-2 中可查到 N_2 气的范德华常数为:

$$a = 0.1408 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2} \text{ 和 } b = 3.913 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

将范德华常数及已知条件代入式(1-15):

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{R} \left(\frac{p}{n} + \frac{na}{V^2} \right) (V - nb) \\ &= \frac{1}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left[\frac{2.50 \text{ MPa}}{10 \text{ mol}} + \frac{10 \text{ mol} \times 0.1408 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}}{(10 \text{ dm}^3)^2} \right] \times \\ &\quad (10.0 \text{ dm}^3 - 10.0 \text{ mol} \times 3.913 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 305 \text{ K} = 32 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

欲利用范德华方程由气体的 n 、 V 和 T 求 p , 可将式(1-12)和(1-13)分别变形为:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (1-17)$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1-18)$$

将 n 、 V (或 V_m)、 T 及范德华常数代入以上两式之一, 即可求得 p 。

(2) 求 V 或 n

如果已知气体的 n 、 p 和 T , 要用范德华方程计算 V , 可将式(1-12)重排成变量 V 的多项式:

$$abn^3 - an^2V + (nbp + nRT)V^2 - pV^3 = 0 \quad (1-19)$$

用尝试法或其它解代数方程的近似方法求上式的实根, 即为 V 。试算用的初值一般可用理想气体状态方程的计算结果。

如果要用范德华方程由气体的 p 、 V 和 T 求 n , 也会遇到代数方程求实根的问题。计算方法与求 V 的方法类似。

例 1.5 300K 下, 体积为 50.0dm³ 的 O₂ 气钢瓶中压力为 4.50MPa, 用范德华方程计算钢瓶中 O₂ 气物质的量。

解: 从表 1-2 中查得 O₂ 的范德华常数为:

$$a = 0.1378 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2} \text{ 及 } b = 3.183 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

将已知条件及范德华常数代入式(1-12), 以建立包含未知数 n 的代数方程:

$$\left[4.50 \text{ MPa} + \frac{0.1378 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2} \times n^2}{(50.0 \text{ dm}^3)^2} \right] (50.0 \text{ dm}^3 - 3.183 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times n) = n \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}$$

整理后得

$$n = \frac{(4.50 \times 10^6 \text{ Pa} + 55.12 \text{ Pa} \cdot \text{mol}^{-2} \times n^2)(0.05 \text{ m}^3 - 3.183 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times n)}{2.49 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (\text{a})$$

可以用尝试法求上列方程式的实根, 为此先要选一适当试算初值。通常可利用理想气体状态方程计算 n , 以此 n 值作为试算初值。

根据式(1-3)得:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{4.50 \text{ MPa} \times 50.0 \text{ dm}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 90.2 \text{ mol}$$

将 90.2mol 作为试算初值代入方程(a), 用尝试法求准确的 n :

第一次试算, 以 $n = 90.2 \text{ mol}$ 代入式(a)等号右端, 得 $n = 93.6 \text{ mol}$;

第二次试算, 以 $n = 93.6 \text{ mol}$ 代入式(a)等号右端, 得 $n = 94.1 \text{ mol}$;

第三次试算, 以 $n = 94.1 \text{ mol}$ 代入式(a)等号右端, 得 $n = 94.2 \text{ mol}$;

第四次试算, 以 $n = 94.2 \text{ mol}$ 代入式(a)等号右端, 仍得 $n = 94.2 \text{ mol}$ 。

故本题的答案为:

$$n = 94.2 \text{ mol}$$

虽然实际气体使用范德华方程运算结果一般比用理想气体状态方程准确(参见表 1-3), 但由于实际气体的行为远比范德华方程所考虑的复杂, 所以范德华方程的适用范围仍有一定的限制。对多数气体, 范德华方程可以较好地等在中等压力(例如几个兆帕)以下使用。

表 1-3 范德华方程与理想气体状态方程计算结果的比较

($T = 373.2 \text{ K}$)

气 体	实测压力	用范德华方程计算		用理想气体状态方程计算		气 体	实测压力	用范德华方程计算		用理想气体状态方程计算	
	p/MPa	p/MPa	偏差/%	p/MPa	偏差/%		p/MPa	p/MPa	偏差/%	p/MPa	偏差/%
H ₂	5.07	5.09	+0.4	4.93	-2.6	CO ₂	5.07	5.01	-1.0	5.77	+14.0
H ₂	7.60	7.67	+0.9	7.32	-3.6	CO ₂	7.60	7.43	-2.3	9.35	+17.3
H ₂	10.1	10.2	+0.8	9.62	-5.0	CO ₂	10.1	9.71	-4.2	13.5	+33.5

1.3.3 维里方程

除范德华方程外, 还提出了许多其它类型的实际气体状态方程。这些方程各有一定的适用范围及精确程度。当压力趋于零时, 各种实际气体状态方程都可以还原成理想气体状态方程。例如可将实际气体状态方程表示成式(1-20)形式:

$$pV_m = A + Bp + Cp^2 + \dots \quad (1-20)$$

$$pV_m = A + B'/V_m + C'/V_m^2 + \dots \quad (1-21)$$

这种类型的方程称为**维里方程**(Virial equation)。方程中的 A 称为**第一维里系数**, B 或 B' 称为