

高等学校教材

物 理 化 学

(第二版)

上 册

天津大学物理化学教研室 编

人 民 教 育 出 版 社

本书是在1979年第一版的基础上，参照1980年审订的高等工业学校“物理化学教学大纲(草案)”要求编写的。全书重点阐述了基本概念和基本理论，同时考虑到不同院校(主要为化工类，也包括轻工、纺织类)与不同程度学生在学习上的各种需要，编进了少量在深度和广度上超出大纲的内容。

修订版仍分上下两册出版。上册有气体、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、溶液及相平衡五章，下册有电化学、统计热力学初步、表面现象、化学动力学基础、各类特殊反应的动力学、胶体化学六章。

本书可作为高等工业学校化工类各专业的教材，也可供其他有关专业参考使用。

高等学校教材

物理化学

(第二版)

上册

天津大学物理化学教研室编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京第二新华印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 10.125 字数 250,000

1979年1月第1版 1982年11月第2版 1983年4月第1次印刷

印数 00,001—18,000

书号 13012·0816 定价 0.95 元

第二版序

本书初版自 1979 年 1 月发行以来,经过几届广泛的试用,得到了许多兄弟院校热情的支持,收到了大量宝贵的修改意见。这就为本书修订工作创造了良好条件。这次修订参照了教育部 1980 年组织制定的高等工业学校“物理化学教学大纲(草案)”。修订版的主要部分是按大纲的要求编写的,同时考虑到各类不同院校(主要为化工类,也包括了轻工、纺织等院校)与不同程度的学生在学习上的多种需要,也编进了少量在深度和广度上超出大纲的参考内容。

为了便于教与学,本书以大小字来区分基本内容与参考内容。大字部分基本上与大纲要求相符合,超出大纲的参考内容印成小字。力求大字部分自成系统,教学中略去小字部分,一般不会造成学习上的困难。物理化学课程的某些内容在先行课(如物理、无机化学和分析化学等)中已经学到一定的程度,大纲中未作要求,但为了便于复习与衔接,并照顾到本书的系统性,书中仍以大字刊出。因此在教学中,可以结合学生已学先行课的实际情况精选内容以节约学时。也有少量超出大纲的内容,是为了保持知识的完整性而印成大字,教学中可根据情况适当取舍。超出大纲的例题与习题皆注有 * 号。个别难题也标有 * 号。某些内容以大字印刷而用 * 号标出,这些内容主要是针对一些非化工类型专业使用方便而编入的。

为了使基本概念与定义能重点突出与醒目,书中将重要术语、名词印成黑体,将基本论点与定义的叙述印成仿宋体。本书例题、

习题中的原始数据皆以附录数据为准。

修订版仍分上下两册,与初版比较主要变动是按大纲规定:将必修内容统计热力学初步章改为大字,放在下册;将溶液热力学章经精简后与相平衡章合并;将化学动力学划分为基础部分与各类特殊反应两章;精简了电化学章;多数章节在原有基础上几乎是重新编写。鉴于结构化学部分在现行大纲所规定的学时中未列为必修内容,许多学校仍作选修科目单独设课,故本书未编入。

本书修订是在教研室集体教学实践基础上进行的,教研室许多同志为修订工作提出了宝贵的意见,并从绘图、抄写等多方面支持了修订工作。本书这次修订由宋世谟担任主编;执笔人有史少华(第五、六章),庄公惠(第一、二、三、七章),李文斌(第八章),段世铎(第十一章),宋世谟(第四、九、十章)。李文斌、肖衍繁参加了例题习题的选题与核算,谭逸玲承担了插图的绘制工作。刘云浦教授校审了本书各章,并提出了指导意见。

根据高等学校工科化学教材编审委员会建议,本书上册审稿人为大连工学院李吕辉教授和靳长德同志,下册审稿人为薛祚中教授;全国许多兄弟院校在试用中也提出了大量中肯的意见;所有这些意见和建议对于修订工作都是很有益的。这里一并表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,书中错误和不当之处在所难免,希望使用本书的教师和学生多提宝贵意见,以便将来进一步改进与提高。

编者

1982年7月

目 录

第一章 气体	1
§ 1-1 理想气体状态方程.....	2
§ 1-2 分压定律及分体积定律.....	9
§ 1-3 真实气体及范德华方程.....	13
§ 1-4 真实气体的液化及临界点.....	19
§ 1-5 压缩因子图.....	23
* § 1-6 其它真实气体状态方程式举例.....	29
习题.....	31
第二章 热力学第一定律	35
(一) 热力学第一定律.....	36
§ 2-1 基本概念及术语.....	36
§ 2-2 热力学第一定律.....	44
§ 2-3 恒容热、恒压热及焓.....	46
(二) 过程热的计算.....	50
§ 2-4 热容.....	50
§ 2-5 相变热.....	61
* § 2-6 溶解热及冲淡热.....	66
§ 2-7 化学反应热.....	69
(三) 可逆体积功的计算.....	84
§ 2-8 可逆过程与可逆体积功.....	84
(四) 节流膨胀.....	93
§ 2-9 焦耳-汤姆生效应.....	94
* (五) 稳流过程.....	98
§ 2-10 热力学第一定律对稳流过程的应用.....	98
习题.....	102

第三章 热力学第二定律	109
§ 3-1 热力学第二定律.....	110
§ 3-2 熵.....	114
§ 3-3 熵差的计算.....	121
§ 3-4 热力学第三定律.....	130
§ 3-5 自由能及自由焓.....	135
§ 3-6 热力学基本方程及麦克斯韦关系式.....	142
§ 3-7 偏摩尔量及化学位.....	148
习题.....	158
第四章 化学平衡	164
§ 4-1 化学反应的平衡条件.....	165
(一) 理想气体反应的化学平衡.....	168
§ 4-2 化学反应的等温方程.....	168
§ 4-3 理想气体反应的平衡常数.....	170
§ 4-4 多相反应的化学平衡.....	174
§ 4-5 平衡常数和平衡组成的计算.....	176
§ 4-6 标准反应自由焓的计算.....	182
§ 4-7 温度对平衡常数的影响——化学反应的等压方程.....	186
§ 4-8 其它因素对平衡的影响.....	194
* § 4-9 同时反应平衡组成的计算.....	199
(二) 非理想气体反应的化学平衡.....	202
§ 4-10 逸度.....	202
§ 4-11 逸度的计算.....	205
§ 4-12 真实气体的化学平衡.....	210
习题.....	213
第五章 溶液及相平衡	221
(一) 溶液.....	221
* § 5-1 溶液组成表示法.....	221
§ 5-2 拉乌尔定律和亨利定律.....	223
§ 5-3 理想溶液.....	228
§ 5-4 稀溶液中溶剂和溶质的化学位.....	232

~ § 5-5 稀溶液的依数性·····	234
~ § 5-6 非理想溶液及活度·····	241
* § 5-7 溶液中反应的平衡常数·····	244
~ § 5-8 分配定律·····	246
(二) 相平衡·····	247
§ 5-9 相律·····	248
§ 5-10 单组分物系的相平衡·····	250
§ 5-11 二组分完全互溶物系的气-液平衡相图·····	261
§ 5-12 二组分液态部分互溶及不互溶物系·····	275
§ 5-13 二组分物系的液-固平衡相图·····	279
* § 5-14 三组分物系的相图·····	291
习题·····	293

附录

附录一 国际单位制·····	304
附录二 国际原子量表(1975)·····	306
附录三 基本常数·····	308
附录四 换算系数·····	308
附录五 某些物质的临界参数·····	309
附录六 某些气体的恒压热容与温度的关系·····	310
附录七 某些物质的标准生成焓、标准生成自由 焓、标准熵及热容(25°C)·····	312
附录八 某些有机化合物的燃烧焓·····	316

第一章 气 体

我们周围的世界是宏观世界,它是大量原子、分子等微观粒子的聚集体,一般有气、液、固三种聚集状态。在这三种聚集状态中的微观粒子间有相互作用,并且在不停地运动。

在通常条件下,气体分子间平均距离比分子的直径要大得多,所以分子间相互作用力较小,因而气体分子热运动能克服分子间较小的作用力而充满任何形状容器的空间,且表现出有较大的可压缩性。随着压力的减小,一定量气体的体积增大,分子间平均距离随即加大,使分子间力更趋于减小。所以,在很低压力时,分子间相互作用力往往小到可以忽略的地步。因此,与液体、固体相比,气体是最简单的一种聚集状态,故其宏观性质表现出来的规律也简单得多,这就为即将学习的热力学提供了一个最方便的物系。再则,由于气体具有良好的流动性与混合性,所以在化工生产中也经常应用气态物质。总之,着重研究气体既有理论意义又有实际意义。

物质最基本的宏观性质有质量 m 或摩尔数 n , 还有压力 p 、温度 T 及体积 V 。对混合物来说,组成也是一个基本的宏观性质。在物理化学中最常用的组成表示法,有质量分数 w 及摩尔分数两种。本书中气体组分的摩尔分数一般用 y 表示,液、固体则用 x 表示。这些基本的宏观性质都是可以直接测定的,也是化工生产过程控制的主要指标。此外,物质的 p 、 V 、 T 、 n 之间是有相互联系的,描述这些性质间定量关系的方程称作状态方程。状态方程是研究物系其它性质间定量关系及化工设计中必然要涉及的一个重要方

程。所以，本书就以研究气体的状态方程作为开端。

§ 1-1 理想气体状态方程

1. 理想气体状态方程

早在 17 世纪，一些物理学家就开始研究气体的 p 、 V 、 T 、 n 之间的定量关系了。当时的研究并没有什么理论作指导，完全是靠实验测定来进行的。一直到 19 世纪初，这方面的研究得出了三个重要的结论，即：

波义尔(Boyle)定律：在恒温条件下，一定量任何气体的体积均与其压力成反比。即

$$V \propto \frac{1}{p} \quad (\text{恒温})$$

或

$$pV = \text{常数} \quad (\text{恒温}) \quad (1-1)$$

盖-吕萨克(Gay-Lussac)定律：在恒压条件下，一定量任何气体的体积均与其绝对温度成正比。即

$$V \propto T \quad (\text{恒压})$$

或

$$\frac{V}{T} = \text{常数} \quad (\text{恒压}) \quad (1-2)$$

绝对温度 T (K) 与摄氏温度 t ($^{\circ}\text{C}$) 之间的关系为：

$$T = 273.15 + t$$

阿伏加德罗(Avogadro)定律：在相同的温度、压力下，各种气体于相同体积中含有的分子数均相同。实验并表明在 273.15 K 及 1 atm 下，22.4140 l (1 l = 1 dm³) 体积中含有的气体均为 1 mol，也就是有 6.022×10^{23} 个分子。该值，即 1 mol 物质中所含的质点数，称为阿伏加德罗常数，以符号 L 表示。

上述三定律的共同特点是表明了气体的 p 、 V 、 T 、 n 性质之间的定量关系与气体种类无关。由于当时技术条件的限制，获得这些结论所做的实验精度并不高，所涉及气体的压力也较低，所以这些实验定律的应用，不应无限制地扩大到高压范围中去。

综合上述三定律，便可得出下列关系式：

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

即

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-3b)$$

或

$$pV_m = RT \quad (1-3c)$$

式中： p 、 V 、 T 分别为气体的压力、体积与绝对温度； V_m 为摩尔体积； n 为气体的摩尔数，即气体的质量 m 除以气体的摩尔质量 M ，即

$$n(\text{mol}) = m(\text{kg}) \cdot M^{-1}(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

式中的 R 为一常数。由阿伏加德罗定律可知，1 mol 任何气体在 1 atm 及 273.15 K 时的体积均为 22.4140 l，故 R 值对任何气体来说均为

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ l}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由于 R 值对各种气体普遍适用，故称通用气体常数。值得注意的是 R 的数值将随涉及物理量的单位改变而改变。例如在 SI 单位制中，压力用 Pa (帕斯卡，1 Pa = 1 N·m⁻²)，体积用 m³，因 1 atm = 101325 N·m⁻²，故

$$\begin{aligned} R &= \frac{101325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \times 2.2414 \times 10^{-2} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

式中 J 即能量单位焦耳, 也就是牛·米。 R 在其它单位制中还有其它的数值, 此处不再一一列举。

式(1-3a)、(1-3b)及式(1-3c)中所反映的气体 pVT 行为是一种理想的行为, 因函数关系及 R 值均与气体种类无关, 它既能适用于各种纯气体, 也适用于各种混合气体。正因为上述 pVT 行为称为理想行为, 所以该状态方程就称为理想气体状态方程。从宏观角度来讲, 若气体的 pVT 行为在任何条件下均服从理想气体状态方程时, 这种气体就称为理想气体。

理想气体状态方程的实际用途很多。从原则上讲, 一个代数方程可用来求一个未知数, 故 p 、 V 、 T 、 n 四个变量中已知任意三个, 即可用此方程求解余下的一个变量。下面用几个实例来说明其具体应用。

例 1-1 丙烯气在氯丙烯反应器入口处的压力为 $2.35 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 温度为 380°C 。若每小时需输入丙烯 50 kg , 求反应器入口处丙烯的体积流量 (即每小时需输入丙烯的体积)。

解: 式(1-3b)可写成

$$V = \frac{m}{M} \cdot \frac{RT}{p}$$

已知: $p = 2.35 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

$$T = 273.15 + 380 \approx 653 \text{ K}$$

$$m = 50 \text{ kg} \quad M = 0.042 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若压力 p 及所求体积 V 等均采用 SI 制, 则通用气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。把已知数代入上式, 得

$$V = \frac{50}{0.042} \times \frac{8.314 \times 653}{2.35 \times 10^5} = 27.5 \text{ m}^3$$

例 1-2 某空气压缩机每分钟吸入 1 atm 、 30°C 空气 41.2 m^3 。经压缩后, 排出空气为 1.9 atm 、 90°C 。求每分钟排出空气的体积。

解: 压缩机进出口空气的量及性质为

	吸入空气	排出空气
摩尔数	n_1	n_2
压力	$p_1 = 1 \text{ atm}$	$p_2 = 1.9 \text{ atm}$
温度	$T_1 = 303 \text{ K}$	$T_2 = 363 \text{ K}$
每分钟体积	$V_1 = 41.2 \text{ m}^3$	V_2

压缩机稳定操作时,单位时间吸入空气量与排出量相等,即

$$n_1 = n_2$$

由式(1-3a)得 $n = \frac{pV}{RT}$

则
$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

即
$$V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} = 41.2 \times \frac{363}{303} \times \frac{1}{1.9}$$

$$= 26.0 \text{ m}^3$$

在例 1-2 的计算中得出一定量理想气体状态变化时存在着如下关系:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1-4)$$

若理想气体状态变化时还存在着恒温、恒压或恒容等其它特殊条件,则上式还可进一步简化,读者可自行分析之。

例 1-3 气柜中氢气压力为 1.4 atm,温度为 40°C。求柜中氢气的密度 ρ 。

解: 密度 ρ 表示单位体积中物质的质量,即

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

由式(1-3b)得
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

已知: $p = 1.4 \text{ atm}$ $T = 313 \text{ K}$

$M = 0.002 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ $R = 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

则
$$\rho = \frac{1.4 \times 0.002}{0.08206 \times 313} = 1.090 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1} = 0.1090 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

式(1-3b)所示的理想气体状态方程用于混合气体时,涉及混

合气体的摩尔质量。下面即将看到混合物并没有固定的摩尔质量，它将随着混合物所含组分及组成而变化，故常称作平均摩尔质量，以 \bar{M} 表示。

设有 n_A 摩尔气体 A 与 n_B 摩尔气体 B 组成的混合气体，这两种纯气体的摩尔质量分别为 M_A 及 M_B ，则混合气体的总摩尔数 n 应为

$$n = n_A + n_B$$

混合气体的质量 m 为

$$m = n_A M_A + n_B M_B$$

按摩尔质量的定义，该混合气体的平均摩尔质量 \bar{M} 为

$$\bar{M} = \frac{m}{n} = \frac{n_A M_A + n_B M_B}{n} = \frac{n_A}{n} M_A + \frac{n_B}{n} M_B$$

式中 $\frac{n_A}{n}$ 为组分 A 的摩尔数与混合物总摩尔数之比，即 A 组分的摩尔分数 y_A 。同理， $\frac{n_B}{n}$ 是 B 组分的摩尔分数 y_B 。则

$$\bar{M} = y_A M_A + y_B M_B$$

该式表明混合物的平均摩尔质量是其中所含各组分的摩尔分数与其摩尔质量乘积之和。当然，这种推导不仅适用于气体混合物，对其它混合物也是同样适用的。因此，计算混合物平均摩尔质量的通式可表示为

$$\bar{M} = \sum y_i M_i \quad (1-5)$$

式中下标“ i ”表示混合物中的任一组分 i 。

例 1-4 试求 1 标准立方米空气的质量。空气的组成可近似按 $y_{O_2} = 0.21$ 及 $y_{N_2} = 0.79$ 表示。

解： 1 标准立方米气体是指 1 m^3 的 1 atm 、 0°C 条件下的气体。即 $V = 1 \text{ m}^3$ 、 $p = 1 \text{ atm}$ 、 $T = 273.15 \text{ K}$ 。

按式(1-3b)可知，上述标准状况下空气的质量 m 为

$$m = \frac{pV}{RT} \cdot M$$

式中 M 即空气的平均摩尔质量。由式(1-5)得

$$\begin{aligned} M &= y_{O_2} M_{O_2} + y_{N_2} M_{N_2} \\ &= 0.21 \times 0.032 + 0.79 \times 0.028 \\ &= 0.02884 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

把 p, V, T, M 数值代入式(1-3b), 即得 1 标准立方米空气的质量为

$$m = \frac{1 \times 1 \times 1000}{0.08206 \times 273.15} \times 0.02884 = 1.287 \text{ kg}$$

2. 通用气体常数 R

随着工业的发展, 加压气体日益获得广泛应用。此外, 也由于 p, V, T 等物理量的测量精度日益提高, 于是发现没有一种气体能在所有条件下均符合理想气体状态方程。这种偏差反映在以实测的 pVT 数据代入 $pV = nRT$ 求取 R 值时, 同一气体在不同 p, T 条件下有不同的 R 值; 不同气体在相同的 p, T 条件下求得的 R 值也不相同。但是随着压力的下降, 由各气体的实测 pVT 数据求取的 R 值就逐渐接近, 并趋近于前述的数值 $0.08206 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。图 1-1 即在 273.15 K 时以 Ne、 O_2 、 CO_2 为例, 实测了不同压力 p

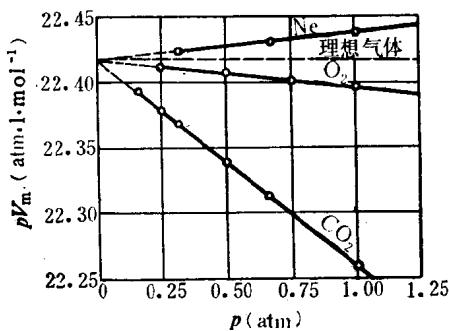


图 1-1 273.15K 时一些气体的 pV_m-p 恒温线

时的摩尔体积 V_m , 并以 pV_m 对 p 作出的恒温图。由理想气体状态方程可知, $T = 273.15 \text{ K}$ 时的 pV_m 值应等于 $22.4140 \text{ atm} \cdot \text{l}$, 并

且不随压力而变化,如图 1-1 中的水平虚线。然而,图中所示三种气体的实测恒温线都不同程度地偏离了水平线。当我们把各实测 pV_m-p 线外推至 $p \rightarrow 0$ 时,各气体的 $\lim_{p \rightarrow 0} pV_m$ 值却均趋于 $22.4140 \text{ atm} \cdot \text{l}$, 即

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV_m)_{273.15\text{K}} = 22.4140 \text{ atm} \cdot \text{l}$$

其它温度的 pV_m-p 恒温线也反映了同样的规律,只是 $\lim_{p \rightarrow 0} pV_m$ 值随温度不同而不同罢了。若用外推法所得各种气体在任何温度下的 $\lim_{p \rightarrow 0} pV_m$ 值,则求得的 R 值均为 $0.08206 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

3. 理想气体模型

上述精密测定结果表明,理想气体客观是不存在的,但它是各种真实气体在压力趋于零时的极限,理想气体状态方程也只是准确地描述了该极限条件下各气体的 pVT 行为。根据分子运动论,在假设了气体分子间无相互作用力,且分子本身也不占体积的前提下,就可导出理想气体状态方程。显然,只有当气体压力趋于零时,气体分子间距趋于无限大,所以分子间力均可忽略不计,并且分子本身的体积相对其所占的无限大体积也是可以不予考虑的。这就使不同气体因分子结构和化学性质的差异而对 pVT 行为的影响不复存在,使各种气体反映出同样的 pVT 关系。所以,分子间无相互作用力和分子本身没有体积是理想气体模型的两个基本特点。

这两个基本特点是理想气体定义的必然结果。因为按前述定义,即任何条件下 pVT 关系均服从 $pV = nRT$ 的气体称为理想气体,这就要求:(1)恒温下无论多大压力,均须服从 $pV = \text{常数}$ 。而要满足这一条件,在压力趋近于无穷大时,体积必须趋近于零,即 $\lim_{p \rightarrow \infty} V = 0$, 所以气体分子本身不能有体积。(2)理想气体状态方程

可写作 $p = \frac{n}{V}RT$, 即气体分子碰撞四壁所产生的压力在温度一定时只与单位体积中的分子个数成正比。按定义, 不论 $\frac{n}{V}$ 多么大 (即分子间平均距离多么近) 此比例关系均须成立。这就要求分子间无作用力, 否则在分子间平均距离减小时, 分子间力将逐渐显著, 这时气体的压力, 不但与 $\frac{n}{V}$ 有关, 还与分子间力有关, 即上述比例关系不能成立。因而在任何条件均服从 $pV = nRT$ 的气体, 必然具有无分子间力和分子本身无体积两个特点。

虽然理想气体客观并不存在, 但理想气体状态方程作为低压气体普遍近似服从的 pVT 关系还是非常有用的。由于方程所示关系非常简单, 故至今仍在工程计算中广泛被采用。至于多大压力范围内 $pV = nRT$ 可以应用? 这问题不能从理论上回答, 需视计算所要求的精度及所涉及气体偏离理想行为的程度而定。一般说来, 水蒸气、氨等易液化气体适用的压力范围就低些; 氢、氧、氮等难液化气体适用的压力范围就高些。

§ 1-2 分压定律及分体积定律

早期对低压混合气体的实验研究中, 还得出两个有用的基本定律, 即道尔顿 (Dalton) 分压定律及阿马格 (Amagat) 分体积定律, 简称为分压定律及分体积定律。

1. 分压定律

若有 n_A 摩尔 A 气体与 n_B 摩尔 B 气体组成的混合气体, 在温度 T 时体积为 V , 则容器中混合气体的压力 p 很容易直接测定。从我们早已熟知的压力概念可知 p 是 A、B 两种气体分子碰撞器壁的总效果, 故可称为混合气体的总压力。

若把 n_A 摩尔 A 气体在温度 T 时单独置于体积为 V 的容器

中,实验可测得其压力为 p_A 。同样 n_B 摩尔 B 气体在 T 、 V 条件下单独存在时产生的压力为 p_B 。混合气体中的某组分单独存在,并具有与混合气体相同的温度和体积时所产生的压力,称作该组分的分压力。所以 p_A 、 p_B 分别为 A、B 两组分的分压力。总压力及分压力的含义可表示于图 1-2 中。



图 1-2 总压力与分压力示意图

道尔顿从实验中得出如下结论:

$$p = p_A + p_B$$

即混合气体的总压力等于其中各组分的分压力之和,这就是**分压定律**。推广至任意组分的混合气体,则分压定律的数学式为

$$p = \sum p_i \quad (1-6)$$

式中 p_i 代表混合气体中的任一组分 i 的分压力。

上述实验定律所显示的规律,其实是气体具有理想行为的必然结果。由式(1-3a)可知,理想气体的 $p = n \frac{RT}{V}$,就是说在指定的 T 、 V 条件下理想气体的压力只与气体的摩尔数有关而与其种类无关。针对上述 A、B 二组分的混合气体来说,总压力 $p = (n_A + n_B) \frac{RT}{V}$,按分压力的定义则可得 $p_A = n_A \frac{RT}{V}$, $p_B = n_B \frac{RT}{V}$ 。所以

$$p = (n_A + n_B) \frac{RT}{V} = n_A \frac{RT}{V} + n_B \frac{RT}{V} = p_A + p_B$$

推导表明:由于混合气体的摩尔数是各组分摩尔数之和,故在同样 T 、 V 条件下总压力必为分压力之和。低压气体近似服从理想行