

成人高等教育教学用书

物理化学

梁玉华 白守礼 主编

化学工业出版社

成人高等教育教学用书

物 理 化 学

梁玉华 白守礼 编
王世权 马丽景

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/梁玉华,白守礼等编. —北京:化学工业出版社,1996

成人高等教育教学用书

ISBN 7-5025-1673-5

I. 物… I. ①梁… ②白… II. 物理化学-成人教育:高等教育-教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 03296 号

出版发行: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:蔡创强

经 销:新华书店北京发行所

印 刷:北京市通县京华印刷厂

装 订:北京市通县京华印刷厂

版 次:1996 年 6 月第 1 版

印 次:1996 年 6 月第 1 次印刷

开 本:787×1092 1/16

印 张:19 $\frac{3}{4}$

字 数:493 千字

印 数:1—6000

定 价:21.00 元

前 言

本书是在化工部所属院校成人教育协作组组织下由青岛化工学院和北京化工大学的教师,根据 1991 年国家教委颁布的高等学校工科“物理化学课程教学基本要求”编写的。在编写中,考虑到函授、夜大、职大、自学考试等成人高等教育的教学特点,力图适应成人基础理论教育,“以应用为目的,以必需、够用为度,以掌握概念、强化应用为教学重点”的需要。为便于自学,对概念、理论、公式和方法的阐述,既有系统性、又突出重点;尽量做到,起点低,叙述详尽。各章均编有基本要求、本章小结、思考题和附有答案的练习题;另外,还有用于自我检查的阶段测验题。

根据国务院《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》的要求,书中涉及的量和单位,均按国家标准关于物理量表示法及其运算规则的有关规定执行。

本书由青岛化工学院梁玉华副教授、北京化工大学白守礼讲师任主编。各章执笔人分别是梁玉华副教授(绪论、第一、四、五、七章及附录)、白守礼讲师(第二、三章)、王世权副教授(第六、九章)、马丽景讲师(第八章),由张常群教授、伍世英副教授审稿。

限于编者水平,书中疏漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

1995年8月

目 录

绪论	1
0.1 物理化学的基本内容	1
0.2 物理化学的研究方法	1
0.3 物理化学的学习方法	2
第一章 气体	3
1.1 理想气体状态方程	3
1.2 理想气体混合物定律	5
1.3 实际气体等温线	7
1.4 范德华气体状态方程	9
1.5 压缩因子图	12
本章小结	14
思考题	15
练习题	16
第二章 热力学第一定律	18
2.1 基本概念	18
2.2 体积功和可逆体积功	21
2.3 热力学第一定律	23
2.4 摩尔热容	25
2.5 热力学第一定律对理想气体的应用	27
2.6 热力学第一定律对相变化的应用	33
2.7 节流膨胀	38
2.8 化学反应热	39
2.9 标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓	42
2.10 标准摩尔反应焓与温度的关系	47
本章小结	52
思考题	54
练习题	55
第三章 热力学第二定律	59
3.1 热力学第二定律	59
3.2 熵与热力学第二定律数学表达式	62
3.3 熵变的计算	64
3.4 热力学第三定律	72
3.5 亥姆霍兹函数与吉布斯函数	74
3.6 热力学函数基本关系式	77
3.7 纯物质的两相平衡	80

本章小结	83
思考题	85
练习题	86
阶段测验题(一)	89
✓ 第四章 多组分系统热力学	91
4.1 组成表示法	91
4.2 偏摩尔量	92
4.3 化学势	94
4.4 理想气体的化学势	96
4.5 实际气体的化学势与逸度	96
4.6 拉乌尔定律和亨利定律	99
4.7 理想液态混合物中各组分的化学势	101
4.8 理想稀溶液中各组分的化学势	103
4.9 稀溶液的依数性	105
4.10 实际溶液中各组分的化学势与活度	109
本章小结	111
思考题	113
练习题	114
✓ 第五章 相平衡	116
5.1 相律	116
5.2 单组分系统相图	120
5.3 二组分理想液态混合物的气-液平衡相图	122
5.4 二组分实际液态混合物的气-液平衡相图	125
5.5 二组分液态部分互溶系统的液-液平衡相图	128
5.6 二组分液态完全不互溶系统的气-液平衡相图	129
5.7 二组分固态完全不互溶凝聚系统的液-固平衡相图	130
本章小结	135
思考题	137
练习题	137
阶段测验题(二)	140
✓ 第六章 化学平衡	142
6.1 化学反应的吉布斯函数变	142
6.2 化学反应的等温方程及标准平衡常数	143
6.3 平衡常数及其应用	146
6.4 标准摩尔反应吉布斯函数的计算	151
6.5 温度对标准平衡常数的影响	154
6.6 压力和组成对化学平衡的影响	157
6.7 非理想系统中的化学平衡	161
本章小结	164
思考题	166

练习题.....	166
第七章 电化学	170
7.1 电解质溶液的导电机理	170
7.2 离子的电迁移率和迁移数	172
7.3 电解质溶液的导电能力	173
7.4 电导测定的应用	177
7.5 强电解质的活度与活度系数	179
7.6 原电池	182
7.7 可逆电极的类型	184
7.8 电动势测定和能斯特方程	187
7.9 电极电势	189
7.10 电池电动势的应用	193
7.11 分解电压	196
7.12 极化与超电势	198
7.13 电解时的电极反应	199
本章小结.....	200
思考题.....	202
练习题.....	203
阶段测验题(三).....	205
第八章 表面现象与胶体分散系统	207
8.1 表面吉布斯函数和表面张力	207
8.2 液-固界面的润湿现象	211
8.3 弯曲液面的附加压力及毛细现象	213
8.4 弯曲液面上的蒸气压及亚稳状态	216
8.5 固体表面的吸附	218
8.6 溶液表面的吸附和表面活性剂	225
8.7 胶体分散系统的基本特征	230
8.8 溶胶的性质	232
8.9 溶胶的稳定与聚沉	241
8.10 溶胶的制备与净化	243
本章小结.....	244
思考题.....	245
练习题.....	246
阶段测验题(四).....	248
第九章 化学动力学	251
9.1 化学反应速率	251
9.2 化学反应速率方程	253
9.3 简单级数反应速率方程的积分式	257
9.4 速率方程的确定	263
9.5 典型复合反应	266

9.6 复合反应速率方程的近似处理方法	271
9.7 链反应	272
9.8 温度对反应速率的影响	275
9.9 基元反应速率理论	280
9.10 催化剂对反应速率的影响	285
本章小结	289
思考题	291
练习题	292
阶段测验题(五)	297
附录	299

绪 论

0.1 物理化学的基本内容

物质发生化学反应时常伴有物理变化。例如, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, 若在容积固定的容器中反应, 则温度升高、压力增大; 若在燃料电池中进行, 则化学能可以转变为电能, 从而产生电流。反之, 温度、压力变化, 通电也能影响化学反应。降低温度, 反应速率变慢; 通直流电, 水能分解为氢气和氧气。显然, 化学反应与物理变化总是相互联系和相互影响的。化学变化的规律常由一些物理量变化反映出来。物理化学就是从物质的化学现象和物理现象的联系入手, 运用物理学的理论和方法来研究化学反应基本规律的科学。它是化学学科的一个重要分支, 其基本内容有三方面:

(1) 化学热力学 研究物质相变化和化学变化的方向和限度的内容属于化学热力学。所谓限度就是反应达到的平衡, 方向就是趋向平衡。

(2) 化学动力学 研究化学反应速率和机理的内容属于化学动力学。反应速率指反应进行的快慢及影响条件, 反应机理即反应进行的具体步骤。

(3) 结构化学 研究物质结构与性质间关系的内容属于结构化学。深入了解物质的内部结构与性质的关系, 有利于理解物理化学现象的本质, 有利于探索、合成各种具有特殊性能的材料。

上述三部分内容是密切相关的。化学热力学研究物质的宏观性质, 结构化学讨论物质的微观性质, 而统计热力学把这两种性质有机地结合了起来; 化学动力学要深入了解化学变化, 也要应用结构化学和统计热力学的理论和方法。

根据目前教学计划要求, 本书不包括统计热力学和结构化学。

0.2 物理化学的研究方法

物理化学的研究采用一般科学研究的方法, 即先观察客观现象或通过做实验以获取充分的材料, 对此进行分析, 总结出经验定律。再通过思考、归纳、提出假说或模型, 以说明定律的本质。如果根据假说作逻辑性的演绎推理, 所预测的客观事物的性质或规律, 能被多方面的实践所验证, 则这种假说就成为公认的理论。任何理论在形成之后, 都要继续受到实践的考验, 才能不断充实发展。在物理化学的研究过程中, 人们按照“实践、认识、再实践、再认识”的反复循环形式, 一步步地深入和提高。

物理化学采用与物理学相类似的实验手段, 如热学、光学、电学、磁学、原子物理学测量等。通过对化学反应中产生的物理现象进行细致的观察, 或精确测量, 确定化学反应进行的程度与速率; 通过测定物质的某些物理性质, 判断其化学反应能力。

热力学方法是一种宏观方法, 以整个宏观系统为研究对象, 不需要弄清物质的微观结构和变化的细节, 就能通过系统变化时的能量关系得到一些有用的普遍规律。热力学方法在物理化学中占着重要地位, 已成功地应用于热化学、电化学、化学平衡、相平衡等研究中去, 所得结论严密、可靠, 但不能说明宏观现象的内幕。

统计热力学采用的统计方法乃是一种微观的方法。由于物质的宏观性质是构成它的大量

微观粒子运动的统计平均结果,所以这种方法是把粒子运动假想为一定的模型,加以统计处理,来研究系统的宏观性质的。结构化学的研究是应用了量子力学的方法,即用量子力学的规律研究微观粒子的运动和行爲,探讨物质的微观结构及其与性能的关系。

上述三种方法皆是物理化学的基本研究方法,它们相互联系、相互补充,各有其特点和局限性。随着现代科学的发展,特别是计算机技术与大型分析仪器的使用。人们对微观世界的认识不断提高,宏观与微观的结合已成为现代物理化学的发展趋势。由于受教学内容所限,本书主要应用热力学方法。

0.3 物理化学的学习方法

物理化学是化工类各专业必学的一门专业基础课,通过学习,能加深对无机化学、分析化学、有机化学的理解,为后继的课程学习及今后的实际工作打下基础。学习本课程,一般应注意以下几点。

(1) 坚持自学为主 函授教学课时少,面授的主要任务是讲解重、难点内容,总结基本知识和解答疑难问题。这就要求听课前按教学基本要求有计划的自学教材,完成作业。为了锻炼手脑并用,促进思维,发现问题,自学中一定要做好笔记。每学完一章,要找出本章内容的重点和内在联系,能初步理解基本概念和原理,要记下需要答疑的问题。有了自学基础,带着问题参加面授,才能减少盲目性,提高学习效果。

(2) 提倡理论联系实际 在学习物理化学时,要联系客观实际反复思考;要和解释实验现象、解决生产上的问题结合起来,这样对概念才能理解得深,掌握得好。做实验和解答习题都是理论联系实际的重要教学环节。解答习题也是解决实际问题的过程。解题时,不能以做对答案为满足,要阐明每一步骤的依据和道理,要训练自己的思路,提高运用理论的能力。物理化学实验不只是理论教学的验证和补充,更重要的是通过做实验来学习科学的研究方法,培养动手能力,掌握基本实验技能。做实验时,不要光机械的重复实验现象,还应善于思考,用学过的理论知识变革现实,努力发现新现象和新规律。

(3) 明确公式适用范围 物理化学的理论、定律和基本公式往往有一定的适用范围或近似性,大量常用的公式是从少数基本公式推导出来的,在推导过程中又可能引入一些限制条件,使适用范围进一步缩小。如热力学第一定律数学表示式 $\Delta U = Q + W$ 适应于封闭系统的任意过程,而由它导出的 $\Delta U = Q_v$ 只能用于封闭系统不作非体积功的恒容过程。任何一个公式的适用条件必须明确,否则,应用时会产生错误结果。

(4) 正确对待数学推导

在物理化学的学习中,常把说明现象和公式意义的文字描述与严密定量的数学处理结合起来。因此,对必要的数学处理,要了解推导过程的物理意义,这有助于深一层理解某些概念、理论的本质和掌握公式的使用范围。但对任何推导或证明过程都不要死记硬背。本教材也尽量减少那些繁杂的数学处理,以免影响学习的主要目的。

(5) 注意复习温故知新

物理化学中的有些内容逻辑性强,前后联系紧密,学习新知识要用到旧的;有些概念、定律高度抽象和概括,通过一、两节课的学习,往往不易真正领会,必须反复思考、应用才能掌握。另外,平时学的知识比较零碎,有必要通过复习来巩固和系统化。复习时,不要光泛泛地看书,可通过讨论思考题加深对概念的理解;演算综合题熟悉一些公式的应用;可进行专题总结,即把相关内容归纳在一起,来促进记忆和加深理解。

第一章 气 体

物质的聚集状态主要有气体、液体和固体。与液体和固体相比,气体分子间的距离大,相互作用力小,每个分子可以比较自由地运动。因此,气体分子易扩散,能充满任何形状和大小的容器,不同种类的气体能以任意比例均匀地混合;气体易被压缩,压力和温度对体积的影响显著。本章主要讨论气体的物质的量、压力、体积、温度之间的函数关系,即气体状态方程。为气体的计算和以后章节的学习打下基础。学习本章的基本要求有以下几点。

1. 了解理想气体概念,熟练地运用理想气体状态方程进行计算。
2. 掌握道尔顿定律的应用。
3. 了解压缩因子和临界参数的意义。
4. 理解范德华方程中校正项的意义,会用该方程计算实际气体的温度和压力。
5. 了解对比状态参数和对应状态原理。
6. 会用压缩因子图计算实际气体的物质的量和体积。

1.1 理想气体状态方程

1.1.1 气体经验定律

为确定气体状态方程的具体形式,人们从17世纪就开始研究低压气体的物质的量 n 、压力 p 、体积 V 、温度 T 之间的关系,总结出一些经验定律。

(1) 波义尔(R. Boyle)定律

在恒温下,一定量气体的体积与压力成反比,即:

$$pV = C_1 \quad (C_1 \text{ 为常数}) \quad (1.1)$$

(2) 盖·吕萨克(J. Gay-Lussac)定律

在恒压下,一定量气体的体积与温度成正比,即:

$$V = C_2 T \quad (C_2 \text{ 为常数}) \quad (1.2)$$

(3) 阿伏加德罗(A. Avogadro)定律

在恒温 and 恒压下,气体的体积与物质的量成正比,即:

$$V = V_m n \quad (1.3)$$

式中 V_m ——1mol 气体的体积,即摩尔体积。

1.1.2 理想气体

波义耳定律和盖·吕萨克定律表明低压下各种实际气体的 p 、 V 、 T 关系有一定的共同规律。随着人们认识的逐步深化和实验技术的不断改进,进一步了解到实际气体的行为与这两个定律有偏差,温度越低和压力越高,偏差越大,温度越高和压力越低,偏差越小。但是,当压力趋近于零时,所有气体尽管其化学成分不同,却均能严格服从这两个定律。这是因为压力趋近于零时,体积就趋近于无穷大,分子间距离无限远,分子本身占有的体积相对于整个气体的体积可以忽略不计,分子间的作用力也可忽略不计,不同气体的差别消失了。在此基础上,人们提出了理想气体的概念:在任何温度和压力下均能严格服从波义耳定律和盖·吕萨克定律的气体称为理想气体。理想气体是一种理想模型,从微观上看是一种分子本身没有体积、分子间没有

作用力的气体。

理想气体只是实际气体的一种极限,在客观上是不存在的,但是它代表了一切气体在低压下行为的共性,对人们研究实际气体的基本规律有指导性意义。

1.1.3 理想气体状态方程

由气体的三个经验定律,可整理得状态方程:

$$pV = nRT \quad (1.4)$$

式(1.4)称为理想气体状态方程。由于此方程是根据波义尔定律和盖·吕萨克定律得到的,故理想气体都能严格服从它。它是描述物质的量为 n 的理想气体处于任意平衡状态时压力、体积及温度关系的方程,称为理想气体状态方程。也可以说,在任何温度和压力下均严格服从 $pV = nRT$ 状态方程的气体叫理想气体。

式(1.4)中 p 的单位是 Pa(帕斯卡); V 的单位是 m^3 (米³), T 的单位是 K(开尔文); n 的单位是 mol(摩尔), R 称摩尔气体常数,简称气体常数,其值由实验确定, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (焦·摩⁻¹·开⁻¹)。

物质的量 n 等于质量 m 与摩尔质量 M 之比(m/M),而密度 ρ 等于质量 m 与体积 V 之比(m/V),所以理想气体状态方程又可变为:

$$pV = (m/M)RT \quad (1.5)$$

$$M = (\rho/p)RT \quad (1.6)$$

式中 m 的单位是 kg(千克); ρ 的单位是 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; M 的单位是 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

低压下,实际气体的行为接近于理想气体,因此,常用式(1.4)对低压气体进行近似计算。

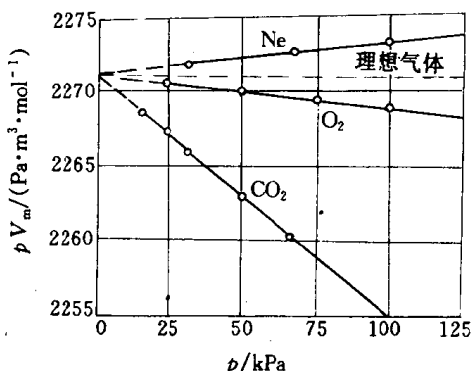


图 1.1 273.15K 下 Ne、O₂、CO₂ 的 pV_m - p 等温线

1.1.4 摩尔气体常数 R

任何实际气体只有当 $p \rightarrow 0$ 时,才能用式(1.4)计算 R 的值。但此时又难于测准压力和体积。解决的办法是采用外推法,即取一定量的气体,在一定温度下,测出不同 p 对应的 V_m ,求出一系列的 pV_m 值;然后以 pV_m 为纵坐标,以 p 为横坐标,作 pV_m - p 等温线,并外推至 $p \rightarrow 0$ 得 $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$ 的值,再由式(1.4)求 R 值。

图 1.1 是实验测得的 Ne、O₂ 和 CO₂ 在 273.15K 下的 pV_m - p 等温线。图中水平虚线是理想气体的等温线,表示在恒温下,理想气体的 $pV_m = \text{常数}$,不随压力而变。而三种实际气体的等温线随压力降低偏离水平线的程度减小, $p \rightarrow 0$ 时汇聚到同一点, pV_m 值趋近于 $2271.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据式(1.4)求出 R 的值为:

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV_m)}{T} = \frac{2271.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} \\ = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

例 1.1 有一气柜容积为 2000 m^3 ,内装氢气,压力一直保持 104.0 kPa 。设夏季的最高温度为 315.15 K ,冬季的最低温度为 235.15 K ,问这气柜在冬季最多可比夏季多装多少千克氢气?

解: 低压 H_2 可视为理想气体,由式(1.5)可知氢气的质量为:

$$m = pVM/(RT)$$

多装氢气的质量 Δm 等于冬、夏季质量之差,即:

$$\begin{aligned}
\Delta m &= m(\text{冬}) - m(\text{夏}) = \frac{pVM}{RT(\text{冬})} - \frac{pVM}{RT(\text{夏})} \\
&= \frac{pVM}{R} \left(\frac{1}{T(\text{冬})} - \frac{1}{T(\text{夏})} \right) \\
&= \frac{104.0 \times 10^3 \text{ Pa} \times 2000 \text{ m}^3 \times 2.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{235.15 \text{ K}} - \frac{1}{315.15 \text{ K}} \right) \\
&= 54.45 \text{ kg}
\end{aligned}$$

计算中,各物理量若均用 SI 单位,则可直接得出以 SI 单位表示的结果,不必代入各单位。

例 1.2 某空气压缩机每分钟吸入 101.3 kPa、303.15 K 的空气 41.2 m³,而排出 363.15 K 的空气 26.0 m³。试求压缩后空气的压力。

解: 空气的物质的量、压力、体积、温度在压缩机入口处分别为 n_1 、 p_1 、 V_1 、 T_1 ,在出口处分别为 n_2 、 p_2 、 V_2 、 T_2 ,由式(1.4)得:

$$n_1 = \frac{p_1 V_1}{RT_1} \quad n_2 = \frac{p_2 V_2}{RT_2}$$

稳定操作时,压缩机每分钟吸入与排出空气的物质的量相同,故:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1.7)$$

该式是联系理想气体变化前后两个状态压力、体积和温度的方程式。

$$p_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{T_1 V_2} = \frac{101.3 \times 10^3 \times 41.2 \times 363.15}{303.15 \times 26.0} \text{ Pa} = 192.3 \text{ kPa}$$

1.2 理想气体混合物定律

理想气体混合物是由两种或两种以上的理想气体构成的。对它进行有关计算时要用到道尔顿(J·Dalton)定律和阿马格(E. H. Amagat)定律并牵涉到分压力和分体积的概念。

1.2.1 分压力与道尔顿定律

由 k 个组分构成的气体混合物,温度为 T 、体积为 V 、总压力为 p ,总的物质的量 n 等于各组分的物质的量 n_1 、 n_2 、 $\dots$ 、 n_k 之和,即:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_k = \sum_B n_B$$

任一组分 B 的物质的量 n_B 与总的物质的量之比称组分 B 的摩尔分数,用 y_B 表示之,即:

$$y_B = n_B / \sum_B n_B \quad (1.8)$$

显然,所有组分的摩尔分数的加和等于 1

$$y_1 + y_2 + \dots + y_k = \sum_B y_B = 1 \quad (1.9)$$

上述气体混合物任一组分 B 的摩尔分数 y_B 与总压力之积叫组分 B 的分压力 p_B ,表示式为:

$$p_B = y_B p \quad (1.10)$$

若对各组分的分压力求和,结合式(1.9)得:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k = \sum_B p_B \quad (1.11)$$

式(1.11)表示任何气体混合物的总压力等于各组分分压力之和。以上各式适用于理想气体混合物和实际气体混合物。

由理想气体的微观特点可推断,温度为 T 、体积为 V 、总压力为 p 的理想气体混合物也严格服从理想气体状态方程, $p = \sum_B n_B (RT/V)$, 代入式(1.10), 结合式(1.8)得到计算分压力的关系式:

$$p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (1.12)$$

式(1.12)说明,组分 B 的分压力在数值上等于纯 B 在气体混合物的温度、体积下具有的压力。因此式(1.11)也表示,理想气体混合物的总压力,等于各组分单独存在处于气体混合物的温度和体积下具有的压力之和。这叫道尔顿定律。式(1.11)和(1.12)为该定律的数学表达式。

1.2.2 分体积与阿马格定律

对于上述理想气体混合物,其总体积 V 可表示成:

$$\begin{aligned} V &= \sum_B n_B \left(\frac{RT}{p} \right) = \frac{n_1 RT}{p} + \frac{n_2 RT}{p} + \dots + \frac{n_K RT}{p} \\ &= \sum_B \left(\frac{n_B RT}{p} \right) \end{aligned} \quad (1.13)$$

式中 $n_B RT/p$ 是任意组分 B 单独存在处于气体混合物的温度和压力下具有的体积,叫理想气体混合物中组分 B 的分体积,用 V_B 表示,即:

$$V_B = \frac{n_B RT}{p} \quad (1.14)$$

式(1.13)变为:

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_K = \sum_B V_B \quad (1.15)$$

式(1.15)表明:理想气体混合物的总体积等于各组分分体积之和。这叫阿马格定律。式(1.15)和式(1.14)是该定律的数学表达式。

将式(1.14)与(1.13)两边相比,得:

$$\frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{\sum_B n_B} = y_B \quad (1.16)$$

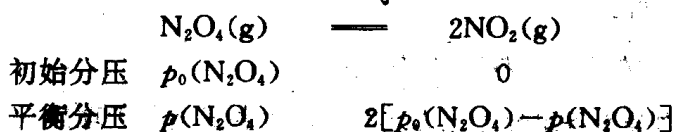
$$\text{或} \quad V_B = y_B V \quad (1.11)$$

比较式(1.8)、(1.10)和(1.16)可知,理想气体混合物中组分 B 的摩尔分数、压力分数、体积分数,三者数值相等。

低压实际气体混合物近似符合理想气体模型,可以用道尔顿定律和阿马格定律来进行计算。

例 1.3 在容积为 1dm^3 的容器中放有 $0.0126\text{mol N}_2\text{O}_4$ 气体。在 25°C 下, N_2O_4 部分分解为 NO_2 气体,平衡时总压力为 39.94kPa 。求平衡气体混合物的摩尔质量及各种气体的摩尔分数和分压力。

解: 由于有化学反应,最终的气体混合物既有 N_2O_4 , 又有 NO_2 , 各自的分压力受计量方程式的制约,所以要根据方程式表示出各组分的分压力,再用式(1.11)和(1.10)分别求出 p_B 和 y_B 。



由式(1.14)求原始 N_2O_4 的压力:

$$\begin{aligned}
 p_0(\text{N}_2\text{O}_4) &= \frac{n_0(\text{N}_2\text{O}_4)RT}{V} = \frac{0.0126\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{K}}{1 \times 10^{-3}\text{m}^3} \\
 &= 31.23\text{kPa} \\
 p &= p(\text{N}_2\text{O}_4) + 2[p_0(\text{N}_2\text{O}_4) - p(\text{N}_2\text{O}_4)] \\
 39.94 \times 10^3 &= p(\text{N}_2\text{O}_4)/\text{Pa} + 2[31.23 \times 10^3 - p(\text{N}_2\text{O}_4)/\text{Pa}] \\
 p(\text{N}_2\text{O}_4) &= 22.52\text{kPa} \\
 p(\text{NO}_2) &= 2[p_0(\text{N}_2\text{O}_4) - p(\text{N}_2\text{O}_4)] \\
 &= 2[31.23 \times 10^3 - 22.52 \times 10^3] \\
 &= 17.42\text{kPa}
 \end{aligned}$$

由式(1.10)得:

$$\begin{aligned}
 y(\text{N}_2\text{O}_4) &= p(\text{N}_2\text{O}_4)/p = 22.52 \times 10^3 / (39.94 \times 10^3) = 0.5638 \\
 y(\text{NO}_2) &= p(\text{NO}_2)/p = 17.42 \times 10^3 / (39.94 \times 10^3) = 0.4362
 \end{aligned}$$

气体混合物的摩尔质量 M_{mix} 不仅与其中任一组分的摩尔质量 M_B 有关, 还与该组分的含量即摩尔分数 y_B 有关, 即:

$$M_{\text{mix}} = \sum_B y_B M_B \quad (1.18)$$

$$\begin{aligned}
 M_{\text{mix}} &= y(\text{N}_2\text{O}_4)M(\text{N}_2\text{O}_4) + y(\text{NO}_2)M(\text{NO}_2) \\
 &= 0.5638 \times 92.01 \times 10^{-3} + 0.4362 \times 46.01 \times 10^{-3} \\
 &= 71.94 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

1.3 实际气体等温线

由于实际气体分子间有相互作用力, 分子本身有体积, 而使它在较高压力下对理想气体的规律发生了明显偏差。如实际气体的 p, V, T 行为偏离 $pV = nRT$ 关系; 在适当温度和压力下可以液化。偏差的大小与气体的本性有关, 在很大程度上还取决于温度和压力条件。偏差的程度除去用图 1.1 上的 $pV_m - p$ 等温线衡量外, 还可用 $Z-p$ 等温线和 $p-V_m$ 等温线来描述。

1.3.1 $Z-p$ 等温线

对于理想气体, $pV/(nRT) = 1$, 而实际气体并不等于 1, 现假设它等于 Z , 即:

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} \quad (1.19)$$

Z 称为压缩因子。式(1.19)也可写成以下形式:

$$Z = \frac{V}{nRT/p} = \frac{V(\text{实际气体})}{V(\text{理想气体})} \quad (1.20)$$

式(1.20)表明, Z 是在同一温度、压力下, 物质的量相同的实际气体体积与理想气体体积的比值, 故称它为压缩因子。 Z 是个无量纲的纯数。理想气体的 Z 值恒等于 1, 而实际气体的 Z 值由实测的 p, V, T, n 数据按式(1.19)求得。 Z 值与 1 相差越大, 说明在测定温度、压力下实际气体对理想气体的偏差越大。若 $Z < 1$, 则实际气体比理想气体易压缩; 若 $Z > 1$, 则比理想气体难压缩。

图 1.2 是在一定温度下, 以压缩因子对压力作出的所谓 $Z-p$ 等温线。 $Z=1$ 的理想气体在图中表现为水平虚线。通过比较其他 $Z-p$ 等温线与水平线的偏离程度可以进一步认识实际气体 p, V, T 行为对理想气体的偏差情况。由图可见, 随着压力的增大, CH_4 的 Z 值先从 1 下降到某一最小值, 后又上升到大于 1。这种变化趋势需从气体分子间的相互作用去解释。温度一定

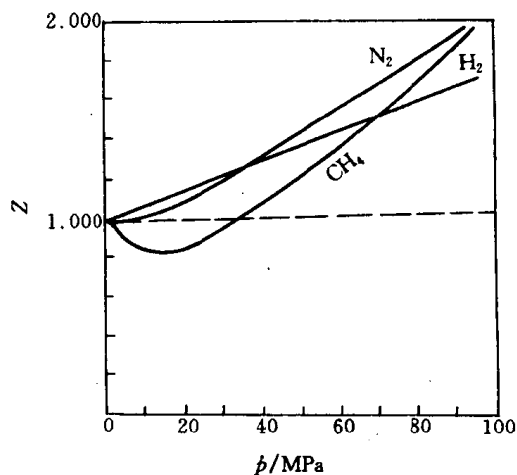


图 1.2 273.15K 下几种实际气体的 Z - p 等温线

时,在较低压力下,分子间的作用以引力为主,使实际气体较理想气体易压缩,即 $Z < 1$;在较高压力下,分子间的作用以斥力为主,使实际气体比理想气体难压缩,即 $Z > 1$ 。另外,实验还证实,对于同一种气体,温度不同、 Z - p 等温线的形状差异很大。当温度足够低时, N_2 和 H_2 的 Z - p 等温线也会出现最低点,形状和 CH_4 的相似;反之,温度足够高时, CH_4 的 Z - p 等温线形状也会与 H_2 的类同,随压力增加而单调上升。

1.3.2 p - V_m 等温线

p - V_m 等温线表示实际气体在一定温度下压力与摩尔体积相互间的关系。绘制这种等温线,不仅能观察到实际气体 p 、 V 、 T 行为对理想气体的偏离,而且能观察到实际气体的液化及存在临界状态。下面以图 1.3 所示异戊烷的 p - V_m 等温线为例加以说明。

(1) 温度 $> 461K$ 的等温线

如图 1.3 中 473K、503K、533K 和 553K 的等温线。温度愈高,曲线愈光滑,愈接近同样温度下理想气体的等温线,即 $pV_m = RT$ 曲线。在此区域内,不管压力有多高,异戊烷都是以气体存在。这是因为要把气体液化,单凭加压缩短分子间的距离是不行的,还要使分子的热运动不至于克服分子间的引力导致分子彼此分离,这就需把温度降到一定的程度。也就是说气体液化需要在高压低温下才能发生。

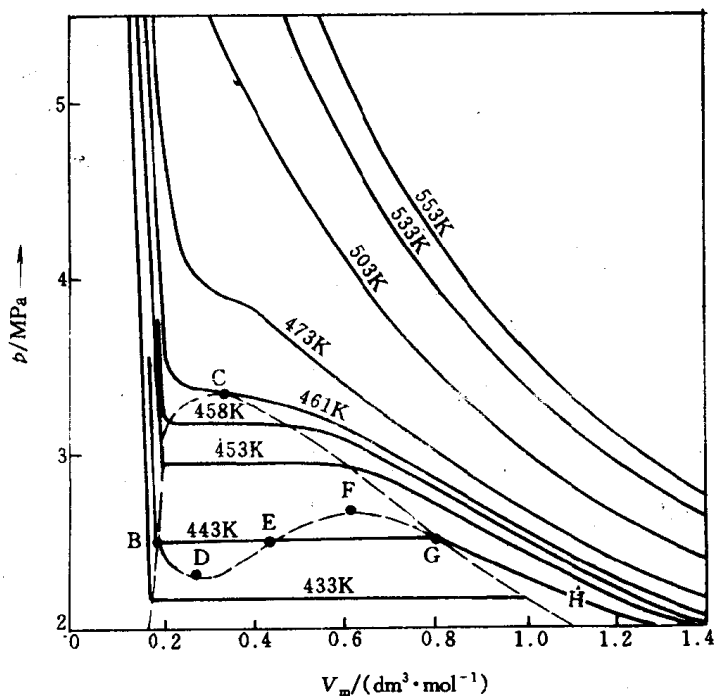


图 1.3 异戊烷的 p - V_m 等温线

(2) 温度 < 461K 的等温线

在 461K 以下的各条等温线都由三部分组成。如在 443K 等温线上, HG 部分表示异戊烷气体的 V_m 随 p 增加而减小, 压力越高, 与理想气体偏差越明显。当压力升高到 G 点时, 气体开始液化, 直到 B 点全部变为液体。从 G 到 B, 随着蒸气不断凝结成液体, V_m 不断缩小。但由于液体与蒸气平衡共存不会改变系统的压力, 故等温线上便出现 GEB 水平段。再继续加压则是液体的等温压缩。因为液体的可压缩性很小, 所以 B 点以后的等温线陡直上升。把不同温度下开始液化和终了液化的点用虚线联起来就是液体和蒸气平衡共存的区域。

(3) 温度 = 461K 的等温线

在一定温度下, 纯液体与其蒸气呈平衡时的压力, 就是这种液体在该温度下的饱和蒸气压, 简称蒸气压。温度越高, 蒸气压越大, 等温线上的水平线段越短, 即 G 与 B 越靠近, 表明液体与蒸气的性质越相互趋近。当温度达 461K 时, 水平线段缩成一个拐点 C。C 点称为临界状态点, 简称临界点。经过临界点的等温线叫临界等温线。临界点对应的温度、压力和摩尔体积分别称为临界温度 T_c 、临界压力 p_c 和临界体积 V_c 。异戊烷的 $T_c = 461\text{K}$, $p_c = 3.33\text{MPa}$, $V_c = 3.08 \times 10^{-4}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在临界温度以上, 无论加多大压力都不可能使气体液化, 因此, 临界温度是气体能够液化所允许的最高温度; 临界压力是在临界温度下使气体液化所需的最小压力; 临界体积是在临界温度和临界压力下的摩尔体积。 T_c 、 p_c 和 V_c 统称临界参数, 其值与物质的本性有关。一些物质的临界参数见表 1.1。临界点是等温线上的水平拐点, 其数学特征是一阶和二阶导数均为零, 即:

$$(\partial p_c / \partial V_m)_{T_c} = 0,$$

$$(\partial^2 p_c / \partial V_m^2)_{T_c} = 0$$

不同物质的 p - V_m 等温线大体相似。物质处于临界点时呈乳状现象, 液体与气体的 V_m 及其他性质完全一样, 不同物质的临界参数各不相同, 但代入式 (1.19) 得到的临界压缩因子 Z_c 的值比较接近 (见表 1.1)。这些共性对研究实际气体的行为颇有好处。

表 1.1 某些物质的临界参数

物质	p_c/MPa	$V_c/(10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	T_c/K	Z_c	物质	p_c/MPa	$V_c/(10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	T_c/K	Z_c
Ar	4.86	73.3	150.7	0.284	H ₂ O	22.09	55.3	647.4	0.220
H ₂	1.30	65.0	33.2	0.306	NH ₃	11.25	72.5	405.5	0.242
O ₂	5.08	78.0	154.8	0.308	CH ₄	4.64	99	191.1	0.289
N ₂	3.39	90.1	126.3	0.291	C ₂ H ₄	5.12	124	283.1	0.270
Cl ₂	7.71	124	417.2	0.276	C ₂ H ₆	4.88	148	305.4	0.284
CO ₂	7.37	94.0	304.2	0.274	C ₆ H ₆	4.92	260	562.7	0.273

1.4 范德华气体状态方程

Z - p 等温线和 p - V_m 等温线都反映出实际气体行为偏离理想气体。因此为了确切地描述实际气体的 p 、 V 、 T 关系, 人们做了大量的工作, 提出了种类甚多的实际气体状态方程。其中在历史上最为重要的是范德华气体状态方程。

1.4.1 范德华(J. D. Van der Waals)气体状态方程

范德华针对实际气体分子间的吸引力引进压力修正项, 针对与斥力相关的分子本身的体积引进体积修正项, 在理想气体状态方程的基础上, 提出了在较高压力下也能适用实际气体的状态方程, 即范德华气体状态方程。对于物质的量为 1mol, 压力为 p 、体积为 V_m 、温度为 T 的实