

物理化学(上册)

朱文涛 编著

清华大学出版社

物 理 化 学

(上 册)

朱文涛 编著

JY1106/15

清华大学出版社

(京)新登字 158 号

内 容 提 要

本书是清华大学化学和化工专业的教材。分上、下两册。上册包括第一至第七章,内容有绪论、气体、热力学第一定律、热力学第二定律、统计热力学基础及熵的统计意义、溶液热力学、相平衡和化学平衡;下册包括第八至第十二章,内容有电解质溶液、电化学平衡、电极过程动力学、表面化学与胶体的基本知识、化学动力学基础。

每册末均有附录,各章都安排了丰富的例题和习题,并附有答案。

读者对象:化学、化工、医药、食品等专业的大学师生及有关技术人员。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 上册/朱文涛编著. —北京:清华大学出版社,1995
ISBN 7-302-01764-6

I. 物… I. 朱… III. 物理化学 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 01412 号

出版者:清华大学出版社(北京清华大学校内,邮编 100084)

责任编辑:刘明华

印刷者:北京市海淀区清华园印刷厂

发行者:新华书店总店北京科技发行所

开本:787×1092 1/16 印张:21 字数:495 千字

版次:1995 年 6 月第 1 版 1995 年 6 月第 1 次印刷

印数:0001—3000

书号:ISBN 7-302-01764-6/O·161

定 价:13.80 元

前 言

本书是在总结多年来本科物理化学教学工作的基础上编写的,它适用于以物理化学为主干课程的化学、化工各类专业。本书除绪论外,共分气体、热力学第一定律、热力学第二定律、统计热力学基础及熵的统计意义、溶液热力学、相平衡、化学平衡、电解质溶液、电化学平衡、电极过程动力学、表面化学与胶体的基本知识、化学动力学基础等 12 章。本书对内容的难点力争详尽的解释,以期降低读者在学习过程中的难度。

书中冠以 * 的章节分为两类:一类是内容难度较小,一般可以通过学生自学达到基本要求;另一类则是内容超出教学要求,是为学有余力或对本学科极有兴趣的部分学生准备的。总之,以 * 标出的章节教师可根据学时情况和学生的具体条件进行较灵活的安排,或安排学生自学,或以讲座形式讲授。这对培养学生的自学能力和因材施教都是有帮助的。

书中的量和公式,一律采用国家法定计量单位及 SI 单位制。为了利于读者掌握基本内容,书中的基本公式均以 * 标出。对于这些公式,要求在理解的基础上记忆,以便熟练地应用。

本书经薛方渝教授详细审校,刘芸教授和孙贤达副教授曾阅读过部分初稿并提出了宝贵意见。编者在此深致谢意。

由于编者水平有限,书中难免存在不当之处甚至错误,热切希望读者多提意见,以利进一步改进和提高。

编 者

1995 年 1 月于清华园

目 录

绪论	(1)
一、什么是物理化学	(1)
二、物理化学的研究内容	(1)
三、物理化学的学习方法	(2)
* 四、数学知识	(3)
第一章 气体	(5)
第一节 理想气体	(5)
一、理想气体状态方程	(5)
二、分压定律	(7)
第二节 实际气体	(8)
* 一、实际气体对于理想气体的偏差	(8)
二、实际气体的状态方程	(10)
三、对比状态原理	(14)
四、用压缩因子图计算实际气体	(17)
习题	(22)
第二章 热力学第一定律	(24)
第一节 基本概念	(24)
一、系统与环境	(24)
二、热力学平衡状态	(25)
三、平衡状态的描述与状态函数	(25)
四、过程和途径	(27)
五、热量和功	(28)
第二节 热力学第一定律	(28)
一、内能是状态函数	(29)
二、封闭系统热力学第一定律的数学表达式	(29)
第三节 功的计算	(30)
一、功的分类	(30)
二、体积功的计算	(31)
三、功与过程	(32)
四、可逆过程	(34)
第四节 热的计算	(36)

一、等容热效应	(36)
二、等压热效应和焓	(37)
三、热容及简单变温过程热的计算	(38)
四、相变热	(41)
* 五、混合热	(42)
第五节 第一定律对于理想气体的应用	(44)
一、理想气体的内能和焓	(44)
二、理想气体的热容	(46)
三、理想气体的绝热过程	(46)
* 第六节 第一定律对于实际气体的应用	(50)
一、节流过程及其特点	(50)
二、Joule-Thomson 系数及其应用	(51)
三、实际气体的内能和焓	(52)
第七节 第一定律对于化学反应的应用——热化学	(53)
一、化学反应进度	(53)
二、化学反应的热效应	(54)
三、反应热的计算	(55)
四、反应热的测量	(58)
五、反应热与温度的关系	(60)
* 六、非等温反应系统	(62)
习题	(63)
第三章 热力学第二定律	(68)
第一节 自发过程的共同特征	(68)
一、自发过程的方向和限度	(68)
二、自发过程的共同特征	(69)
第二节 热力学第二定律	(70)
* 第三节 Carnot 循环和 Carnot 定理	(72)
一、Carnot 循环的效率	(72)
二、Carnot 定理及其推论	(74)
第四节 熵	(75)
一、熵的导出	(76)
二、热力学第二定律的数学表达式——Clausius 不等式	(77)
第五节 熵增加原理	(78)
第六节 熵变的计算	(79)
一、简单物理过程的熵变	(80)
二、相变过程的熵变	(83)
三、混合过程的熵变	(84)

四、环境熵变	(86)
第七节 热力学第三定律和规定熵	(87)
一、Nernst 热定理	(87)
二、热力学第三定律	(88)
三、规定熵的计算	(88)
四、化学反应的熵变	(89)
第八节 Helmholtz 函数和 Gibbs 函数	(90)
一、Helmholtz 函数及 Helmholtz 函数减少原理	(90)
二、Gibbs 函数及 Gibbs 函数减少原理	(91)
三、关于判据的总结	(92)
四、功和热在特定条件下与状态函数变的关系	(92)
第九节 各热力学函数间的关系	(93)
一、Gibbs 公式	(94)
二、对应系数关系式	(95)
三、Maxwell 关系式	(95)
四、基本关系式的应用	(96)
第十节 ΔG 及 ΔA 的计算	(102)
一、简单物理变化过程的 ΔG 和 ΔA	(103)
二、相变过程的 ΔG 和 ΔA	(104)
三、混合过程的 ΔG	(105)
四、 ΔG 随 T 的变化	(106)
习题	(108)

第四章 统计热力学基础及熵的统计意义

第一节 概论	(113)
一、什么是统计热力学	(113)
二、统计系统的分类	(114)
* 三、数学知识	(114)
第二节 分子的运动形式和能级公式	(115)
一、分子的运动形式	(115)
二、平动能级	(115)
三、双原子分子的转动能级	(117)
四、振动能级	(118)
五、电子运动能级和核运动能级	(119)
第三节 粒子的能量分布和系统的微观状态数	(119)
一、能量分布	(119)
二、定域子系的微观状态数	(121)
三、离域子系的微观状态数	(122)

四、统计力学的两个基本假定	(123)
第四节 熵的统计意义	(124)
第五节 Boltzmann 分布定律	(126)
一、Boltzmann 分布定律	(126)
二、分子配分函数	(130)
第六节 热力学状态函数的配分函数表示式	(130)
一、离域子系的状态函数	(130)
二、定域子系的状态函数	(132)
第七节 分子配分函数的计算	(133)
一、配分函数的析因子	(133)
二、平动配分函数	(134)
三、转动配分函数	(135)
四、振动配分函数	(136)
五、零点能的选择所产生的影响	(137)
六、电子配分函数	(140)
七、核配分函数	(140)
第八节 统计热力学对于理想气体的应用举例	(141)
一、理想气体状态方程的导出	(141)
二、关于理想气体内能和热容的讨论	(142)
第九节 统计熵	(144)
一、平动熵	(145)
二、转动熵	(146)
三、振动熵	(147)
习题	(148)
第五章 溶液热力学	(151)
第一节 溶液的特点及组成表示法	(151)
一、溶液的特点	(151)
二、溶液组成的习惯表示方法	(151)
第二节 偏摩尔量	(152)
一、质点数目可变系统的状态描述	(152)
二、偏摩尔量	(153)
三、偏摩尔量的集合公式	(155)
四、Gibbs-Duhem 公式	(156)
* 五、偏摩尔量的测量	(157)
第三节 化学势	(159)
一、化学势的定义	(159)
二、敞开系统的基本关系式和化学势的其他形式	(159)

三、化学势决定传质过程的方向和限度	(161)
四、化学势与 T 和 p 的关系	(163)
第四节 气体的化学势	(164)
一、理想气体的化学势	(164)
* 二、化学势的统计推导方法	(168)
三、实际气体的化学势	(169)
四、气体的逸度和逸度系数	(170)
* 五、气体热力学函数的非理想性修正	(178)
第五节 Raoult 定律和理想溶液	(179)
一、Raoult 定律	(179)
二、理想溶液及其化学势	(180)
三、理想溶液的通性	(182)
第六节 Henry 定律和理想稀薄溶液	(184)
一、Henry 定律	(184)
二、理想稀薄溶液及其化学势	(186)
三、依数性	(190)
* 四、二元溶液中溶剂和溶质性质的相关性	(197)
第七节 非理想溶液	(198)
一、活度和活度系数	(198)
二、非理想溶液的化学势	(200)
三、关于化学势、标准状态和活度的总结	(201)
四、非理想溶液的混合性质和依数性	(203)
五、活度的测定与计算	(207)
* 六、超额热力学函数	(210)
第八节 分配定律	(211)
习题	(213)
第六章 相平衡	(217)
第一节 相平衡的必要条件	(217)
一、相和相数的确定	(217)
二、相平衡的必要条件	(218)
第二节 相律	(218)
一、系统的物种数和组分数	(218)
二、自由度和自由度	(219)
三、相律	(219)
第三节 单组分系统的两相平衡	(222)
一、Clapeyron 方程	(222)
二、压力对蒸汽压的影响	(225)

第四节	单组分系统的相图	(226)
一、	水的相图	(227)
* 二、	硫的相图	(228)
第五节	二组分理想溶液的汽-液相图及其应用	(229)
一、	p - x 图(蒸气压-组成图)	(229)
二、	T - x 图(沸点-组成图)	(230)
三、	杠杆规则——质量守恒的必然结果	(231)
* 四、	分馏原理	(232)
第六节	二组分非理想溶液的汽-液相图	(233)
第七节	部分互溶双液系的液-液相图	(235)
* 第八节	完全不互溶的双液系统	(238)
第九节	二组分系统的固-液相图	(240)
一、	具有简单低共熔混合物的相图	(240)
二、	具有稳定化合物的相图	(243)
三、	具有不稳定化合物的相图	(245)
四、	形成固溶体的相图	(247)
* 第十节	相图的规律性	(251)
一、	二组分系统相图的总结	(251)
二、	相图的结构	(253)
* 第十一节	三组分系统的相图及其应用	(254)
一、	三组分系统组成的图示法	(254)
二、	部分互溶三液系的相图	(255)
三、	二盐-水系统的相图	(257)
习题		(259)
第七章	化学平衡	(267)
第一节	化学反应的方向和限度	(267)
* 一、	非平衡系统的热力学性质	(267)
二、	化学平衡的条件	(269)
三、	平衡常数的导出	(271)
四、	化学反应方向的判断	(272)
第二节	化学反应的标准摩尔 Gibbs 函数变	(273)
一、	$\Delta_r G_m^\ominus$ 的意义	(273)
二、	$\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算	(274)
* 三、	$\Delta_r G_m^\ominus$ 与 T 的近似线性关系及其应用	(275)
第三节	关于平衡常数的讨论	(276)
一、	平衡常数的意义	(277)
二、	影响平衡常数的因素	(277)

三、平衡常数的具体形式	(278)
四、求算平衡常数的基本方法	(282)
第四节 平衡计算举例	(283)
一、计算平衡常数	(283)
二、计算平衡组成	(286)
* 第五节 平衡常数的统计计算方法	(291)
一、平衡常数的统计表达式	(291)
二、自由能函数与计算 K^\ominus 的表册方法	(293)
三、 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$ 的计算方法	(294)
第六节 各种因素对于化学平衡的影响	(297)
一、平衡移动问题的共性	(298)
二、温度对于化学平衡的影响	(298)
三、压力对于化学平衡的影响	(299)
四、惰性气体对于化学平衡的影响	(301)
五、浓度对于化学平衡的影响	(301)
习题	(304)
习题答案	(310)
附录	(315)
附录一 本书中一些量的名称和符号	(315)
1. 热力学量及分子参数	(315)
2. 聚集状态	(316)
3. 化学反应及其他热力学过程	(317)
附录二 基本常数	(317)
附录三 298.15K 时一些物质的标准热力学函数	(318)
附录四 298.15K 时一些有机化合物的燃烧焓	(320)
附录五 101325Pa 时一些物质的摩尔热容	(320)
附录六 一些物质的自由能函数及 298K 时的热焓函数	(321)
附录七 元素的相对原子质量表	(322)
参考文献	(324)

绪 论

一、什么是物理化学

物理化学也称为理论化学,是化学的重要分支之一。它研究化学反应以及伴随化学反应所发生的物理现象。

化学现象与物理现象具有密切的联系。这种联系一方面表现为几乎所有化学反应在进行的同时有物理现象相伴发生;另一方面许多物理条件的变化会对化学反应产生质和量的影响。例如许多化学反应进行时伴随着温度和体积的变化,化学电源中的化学反应伴随着放电现象,有的化学反应还会发光……。显然,像温度和体积的变化、放电、发光等都是常见的物理现象。往碱溶液中滴入少量酚酞,在发生反应的同时溶液由无色变为红色,颜色的改变是物理中的光学现象。反过来人们又可通过温度、体积、电、光等物理过程来控制 and 改变化学反应的情况。例如给食盐水通电会使电解反应发生,提高温度一般会使化学反应加快,改变压力常常会使已经达到平衡的气相反应移动。由此可知,化学现象与物理现象密切相关,几乎不存在与物理现象无关的化学反应,物理化学正是由化学反应与物理现象的联系出发来研究化学反应的普遍规律。

物理化学的理论基础是热力学、统计力学和量子力学,这些都是物理学的分支,从而决定了物理化学的研究方法可分为热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。热力学方法也称为宏观方法,就是对以众多质点构成的研究对象进行宏观描述,从而发现各种宏观性质(例如温度、压力、密度、热容等)的联系;统计力学方法则是研究微观运动对于宏观性质的决定作用;量子力学则是以微观粒子(分子、原子、电子等)为对象,以能量量子化和波粒二重性为基础来研究各种光谱和分子结构。

物理化学的实验方法主要是物理方法,通过测量化学反应过程中某些物理量(温度、体积、电导、热量、时间、透光率等)的变化来研究化学反应的规律。

归纳法和演绎法是数学的两大推理方法,其中演绎法在物理化学中具有重要作用,物理化学中许多具有普遍意义的结论都是通过演绎法而得到的。

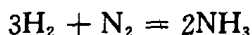
综上所述,物理化学是以物理和数学为基础来研究化学反应的,所以它是集物理、数学和化学于一身的一门学科,是用物理和数学的方法研究化学问题。

二、物理化学的研究内容

物理化学包括以下三部分内容:

1. 化学反应的方向、限度和能量转换

这部分内容称为化学热力学。例如合成氨反应



为了获得 NH_3 ,首先要知道上述反应在什么条件下正向进行,这就是化学反应的方向问题。若在一定条件下上述反应向合成氨的方向进行,那么最终能得到多少 NH_3 ,如何才能

最大限度地提高原料的转化率,这是化学反应的限度问题。化学反应过程中的能量转换是化学反应的重要研究课题,例如多数化学反应要放出或吸收热量,电池中的化学反应将化学能转变成电能。化学热力学除了研究化学反应以外也研究与反应相伴发生的许多物理过程(例如混合、蒸发、冷凝等)。此外,热力学还研究物质各种宏观性质的相互关系,例如热容与温度的关系等。

2. 化学反应的速率和机理

这部分内容称化学动力学。研究各种因素对反应速率的影响,从而人为地控制化学反应使其按照人们所需要的速率进行。此外,化学动力学还研究宏观化学反应具体经历哪些微观步骤才完成由反应物到产物的转变,这称为反应的机理。

3. 物质性质与微观结构的关系

这部分内容称物质结构。物质的宏观性质是由微观结构决定的,物质结构就是由内部结构来讨论物质性质和化学反应,因此是在更高层次上研究化学反应的规律和本质。

上述三方面的问题往往是相互联系的,物理化学主要研究这几方面的问题。另外,有些问题虽然并不属于上述三个方面,但由于与化学反应有关,所以也属于物理化学的研究范畴。例如流体的粘度、扩散、电导等传递性质也是物理化学的内容,这部分内容称为物理动力学。根据物理化学课程目前的教学大纲,本书着重讨论化学热力学和化学动力学两方面的内容,其中又以热力学为主。

三、物理化学的学习方法

物理化学是化学、化工、生物、环保、冶金等专业的一门基础理论学科,为专业课的学习奠定基础,例如化学反应中的能量转换就为化工工程设计提供了依据。在科学研究及化工生产的各个领域,物理化学都有重要的指导作用。

物理化学是一门逻辑性强、概念多、公式多的学科,而且其中有些概念较为抽象,许多公式具有苛刻的适用条件和灵活多样的表示形式,再加上处理具体问题时常需要一些特殊的方法,从而常使得初学者感到困难。为此,我们对学习方法提出如下意见,供读者参考:

(1) 对于每一个基本概念和定义要反复思考,抓住实质。这就要求初学者花大气力,逐字逐句地推敲,最终正确地理解条件和结论,只有这样才能为准确、灵活地运用概念和定义奠定基础。

(2) 对基本公式和结论要掌握其来龙去脉,它们是在什么前提下经过怎么处理之后才得来的。这就要求对于基本公式,一定要在理解的基础上记忆。所谓理解即不但要知道公式中的每个符号代表什么物理量,而且要牢记公式的适用条件。对于任意一个公式,如果不分场合地滥用,一般将得出错误的结果,甚至得出荒谬的结论,因此,掌握公式的适用条件和记住公式本身是同等重要的。

(3) 掌握和运用物理化学处理具体问题的基本方法。要学好物理化学,只理解和掌握概念及公式是不够的。看到题目就想直接套用公式,这种方法只适用于较简单的情况,在稍复杂的问题面前,就会束手无策。只有自如地运用分析和处理问题的正确方法,才能真正提高解决问题的能力。这里所说的方法是指分析问题的方法、解题方法和推理方法等。

(4) 高质量地解答一定数量的习题是学好物理化学的重要环节。在理解基本概念的基础上解答习题,反过来会进一步深化对概念的理解,分析和处理问题的能力是在解题过程中得到训练和提高的。解习题一定要精,特别对于一些较为灵活和一题多解的题,不仅要分析所得结果的合理性,还要比较各种解法的利弊,从而使自己提高能力。盲目追求解题数量,对于学习物理化学是无益的。

上述几条只是学习物理化学的一般原则,具体的学习方法是因人而异的,每个人要根据自己的具体情况在学习中逐渐总结和探索,找到合适的学习方法。

* 四、数学知识

数学是物理化学的重要工具,我们不可能将物理化学所涉及到的全部数学知识罗列出来,以下只将部分数学公式列出,以便在学习过程中直接引用。

1. 导数与微分

物理化学常用多元函数描述研究对象,以下几个微分和偏导数的公式经常用到:

(1) 设 $z=f(x,y)$, 则

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

简写作

$$dz = Mdx + Ndy$$

“dz 是全微分”的充分必要条件是

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

此式称 Euler 倒易关系。

(2) 设 $F=f[x,z(x,y)]$, 则

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

这称复合函数微分法。其中

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z$$

因为两者所代表的是两个完全不同的函数,所以在物理化学中一般偏导数均要写出下标以代表求导的具体条件,从而使不同导函数的区别一目了然。

(3) 设 $z=f(x,y)$, 则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_y \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y$$

其中 t 是中间变量,此式称传递关系。

(4) 设 $f(x,y,z)=0$, 则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

此式称循环关系。

2. 格林公式及其推论

设 $z=f(x,y)$

则 $dz = Mdx + Ndy$

此函数的定义域是 (x, y) 坐标平面上的一块面积 D , 若其周界曲线为 C , 如图 0-1 所示, 则格林公式表示为

$$\oint_C Mdx + Ndy = \iint_D \left[\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y - \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x \right] dx dy$$

由此可得如下推论:

① 若 $\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x$, 则据 Euler 倒易关系知 dz 是全微分;

② 若 $\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x$, 则 $\oint_C dz = 0$, 则环路积分等于 0;

③ 若 A 和 B 是曲线 C 上的任意两点, 则 $\oint_C dz = 0$

可写作 $\int_{C_1(A,B)} dz + \int_{C_2(B,A)} dz = 0$

即 $\int_{C_1(A,B)} dz = \int_{C_2(A,B)} dz$

可见, 积分与路径无关。

以上三个推论是由同一个条件得出的三个结论, 因此, 上述三个结论等价, 它们是同一个问题的三种不同说法, 只要其中之一成立, 其他就必成立。物理化学中将具有这种性质的函数 z 称为状态函数。

3. 齐次函数

若同时用 λx 和 λy (λ 为一参数) 分别取代函数 $f(x, y)$ 中的 x 和 y , 所得到的新函数 $f(\lambda x, \lambda y)$ 与原来函数的关系为

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^n \cdot f(x, y)$$

则函数 $f(x, y)$ 叫作 n 次齐函数, 例如函数 $z = ax^2 + bxy + cy^2$ 即为二次齐函数。齐函数具有如下两个性质:

① 若 $f(x, y)$ 是 n 次齐函数, 则

$$x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = n \cdot f(x, y)$$

此关系称齐函数 Euler 定理;

② 若 $f(x, y)$ 是 n 次齐函数, 则 $\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$ 和 $\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$ 是 $(n-1)$ 次齐函数。

以上各公式的证明, 读者可查阅有关数学书籍。

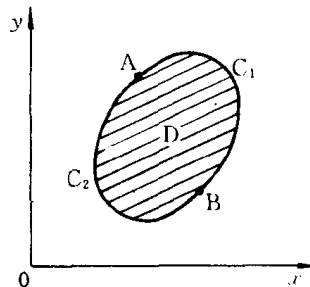


图 0-1 关于格林公式的说明

第一章 气 体

在通常情况下物质的聚集状态为气体、液体和固体,其中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也往往借助于它们与气体的关系进行研究。因此,气体在物理化学中占有重要的地位。

气体有各种各样的性质。对一定量的纯气体,压力、温度和体积是三个最基本的性质。对于气体混合物,基本性质还包括组成。这些基本性质是可以直接测定的,常作为控制化工过程的主要指标和研究其他性质的基础。

由于分子的热运动,气体分子不断地与容器壁碰撞,对器壁产生作用力。单位面积器壁上所受的力叫做压力,用符号 p 表示,压力是大量气体分子对器壁碰撞的宏观表现,单位是帕斯卡(Pa), $1\text{Pa} = 1\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。以前人们习惯用大气压(atm)作压力单位, $1\text{atm} = 101325\text{Pa}$ 。

气体的体积即它们所占空间的大小,用符号 V 表示。由于气体能充满整个容器,所以气体的体积就是容纳气体的容器的容积,单位是立方米(m^3)。

气体的温度是定量反映气体冷热程度的物理量,我们在这里不详细讨论。热力学温度用符号 T 表示,单位是开尔文(K)。还有一种常用的温度是摄氏温度,符号是 t ,单位 $^{\circ}\text{C}$ 。两者之间的关系是:

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

物理化学所有基本公式中的温度均指热力学温度。

实践和理论都告诉我们,对于确定数量的气体, p, V, T 必满足某种关系,即 $f(p, V, T) = 0$,描述这种关系的方程称为气体的状态方程。如果知道了状态方程, p, V, T 三个量中只要测定其中任意两个,第三个便可以通过计算而得到。

第一节 理想气体

一、理想气体状态方程

在17世纪中期,人们就开始寻找气体状态方程。通过大量实验,归纳出各种低压气体都服从同一个状态方程:

$$pV = nRT \quad (1-2)$$

其中 p, V, T 分别为气体的压力、体积和温度。 n 为气体的物质的量,其单位是摩尔(mol),每摩尔气体中含有 6.022×10^{23} 个气体分子。人们定义 $V_m = V/n$, V_m 称为摩尔体积,单位是 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,它代表1 mol 气体的体积。 R 是摩尔气体常数,其值等于 $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,且与气体种类无关。

实验证明,气体的压力越低,就越符合这个关系式。我们把在任何压力及任何温度下都能严格服从式(1-2)的气体叫做理想气体。把式(1-2)叫做理想气体状态方程。需要说明

的是:理想气体并不存在,它只是一个科学的抽象。或者说,理想气体状态方程只是实际气体在 $p \rightarrow 0$ 时的极限情况。但是引入理想气体的概念是有用的,因为理想气体的行为代表了各种气体在低压下的共性。另外,根据理想气体处理许多物理化学问题时所导出的关系式,只要适当地加以修正便能用之于任何气体。也就是说,理想气体的建立,为人们研究形形色色的实际气体奠定了基础。

理想气体状态方程十分有用,用它可以进行许多低压下气体的计算。在有了必要的实验数据之后,除了可计算方程式中 p, V, T, n 各量中的任意一个以外,还可以用以求算气体的密度、相对分子质量(分子量)等。在用理想气体状态方程进行具体计算时,各量都严格采用 SI 单位制会减少运算错误。

例 1-1 由气柜管道输送 141.86kPa, 40°C 的乙烯,求管道内乙烯的密度 ρ 。

解: 若用 m (单位 kg)代表质量, M (单位 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)代表摩尔质量,则

$$n = \frac{m}{M}$$

其中乙烯的摩尔质量 $M = 28 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以
$$pV = \frac{m}{M}RT$$

$$pM = \frac{m}{V}RT$$

则
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

$$= \frac{(141.86 \times 10^3) \times (28 \times 10^{-3})}{8.314 \times (40 + 273.15)} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1.526 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

因为理想气体状态方程是一个极限方程,因此实际气体只有在 $p \rightarrow 0$ 的情况下才严格服从理想气体状态方程,低压下的实际气体只是近似服从理想气体的行为。致于压力需要低到什么程度方可作这种近似,并不存在具体的压力界限。理想气体状态方程所允许使用的压力范围与气体的种类有关,且取决于计算结果所要求的精度。一般说来,对于难液化的气体,如氢气、氧气等,允许使用理想气体状态方程的压力就高一些,而对于容易液化的气体,如水蒸汽、氨气等,允许使用的压力范围就低一些。

大量气体的实验结果表明,摩尔气体常数 R 与气体种类无关。原则上,可以对一定量的气体直接测定 p, V, T 数值,然后代入 $R = pV/nT$ 一式来计算 R 。但这个公式是理想气体状态方程,实际气体只有在 $p \rightarrow 0$ 时才服从它。而当压力很低时实验不易操作,数据不易精确,所以应该用外推法求出 $(pV)_{p \rightarrow 0}$ 的数值。合理的外推是经常采用的一种科学方法。如图 1-1 所示,在 273.15K 时,分别对 1mol Ne, O₂ 和 CO₂ 进行实验,求出不同压力下的 pV 值,然后外推至 $p \rightarrow 0$,各种气体交于同一点,求得 $(pV)_{p \rightarrow 0} = 2271.10 \text{J}$,所以

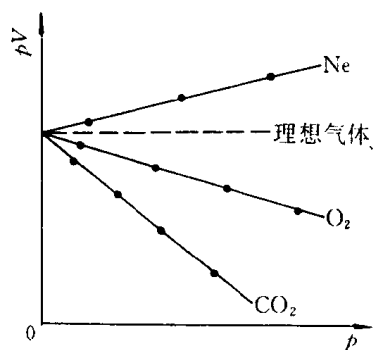


图 1-1 273.15K 时 Ne, O₂ 和 CO₂ 的 pV - p 关系