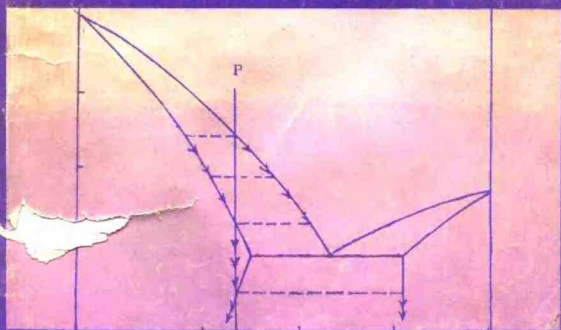


高等学校教材

物理化学

[修订本]

武汉地质学院 孙作为 李鹏九 李纯用 姚志健 编



地质出版社

高等学校教材

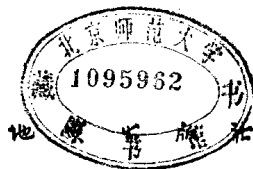
JY11138/17

物 理 化 学

(修 订 本)

武汉地质学院

孙作为 李鹏九 李纯用 姚志健 编



物 理 化 学

(修订本)

武汉地质学院

孙作为 李鹤九 李纯用 姚吉波 编

责任编辑: 陈达士

地质矿产部教材编辑室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行, 各地新华书店经售

开本: $787 \times 1092 \frac{1}{16}$; 印张: 21 字数: 492,000
1983年5月北京第一版 • 1983年5月北京第一次印刷

印数: 1—11,542册 定价: 2.70元

统一书号: 15028 • 教159

修 订 本 说 明

本版是根据孙作为、李鹏九编的《物理化学》(1979年第一版)一书修改、重写和增删而成的。同第一版比较,主要有以下变动:增添了胶体和统计热力学初步两章,加强了(经典)热力学,气体一章中简述了分子运动论,相平衡中删去了盐水体系相图,改写或充实了若干结合专业的内容,电化学和化学动力学部分也得到了修改或重写。此外,还增加了习题的数量并在书末附有答案。

使用本书的教师可根据专业需要和教学时数选取有关章节进行讲授,例如,地球化学及地球化学找矿专业,除第十三章全部、第七章一部外,其余各章均可讲授;普查、勘探专业可讲授二、三、四、六、八、十、十一、十二诸章的主要内容;水文地质专业可讲授二至四章的基础内容,六、八、九、十诸章的少部分内容和第十一、十三章。书中用小字排出的是专业上较为重要、内容上又常较深的部分,供学生进一步深入学习之用,可酌情讲授或者删去不讲。习题可在课前由教师酌量指定,不一定全做,更不应要求教师全数批改。

本书第一至五章是由孙作为,第六、七、八、十一、十二章是由李鹏九,第十三章是由李纯用,第九、十章是由姚志健修订或编写的。孙作为并担任组织、通读等工作。

本书编写之前曾致函国内有关院校了解原书使用情况、徵求修订意见,得到了长春地质学院、成都地质学院、河北地质学院、北京大学、中山大学、新疆工学院、浙江大学、桂林冶金地质学院、抚州地质学院等兄弟院校任课教师的热情函复。编写过程中,武汉地质学院化学教研室张惟宽、韩蔚田同志对本书初稿作了审阅,成都地质学院化学教研室邓国刚、李来谋、陈达士同志对修改稿作了复审,提出了许多宝贵的意见和建议。编者在此向他们表示衷心的感谢。武汉地质学院化学教研室皮振邦、吴金平、陈艳玲、肖文丁、杨同华、何明中、何岗等同志为稿件抄写、习题解答等做了许多工作,教研室领导和教材科同志为本书的编写、审稿和出版提供了不少的支持,编者在此亦向他们致以谢意。

编者水平有限,经验不足,书中缺点、错误在所难免,望使用本书的教师和读者不吝指出。

编 者
1982.7.

目 录

第一章 气体

§ 1-1 理想气体的状态方程	1
§ 1-2 混合理想气体	4
§ 1-3 实际气体同理想气体的偏离	6
§ 1-4 范德华方程	7
§ 1-5 气体的液化和临界状态	9
§ 1-6 对比方程	11
§ 1-7 气体分子运动论 压力公式	13
§ 1-8 气体分子的速率分布和能量分布	17
§ 1-9 气体分子的碰撞频率	21
§ 1-10 气压公式	24
§ 1-11 分子间力	25
习题一	27

第二章 热力学第一定律

§ 2-1 热力学研究的对象	29
§ 2-2 热力学体系的性质、状态和过程	30
§ 2-3 热、功和膨胀功	33
§ 2-4 热力学第一定律 内能	36
§ 2-5 焓	39
§ 2-6 热容	41
§ 2-7 热化学 盖斯定律	44
§ 2-8 生成热和标准生成热	47
§ 2-9 溶解热 离子的生成热	48
§ 2-10 燃烧热	49
§ 2-11 反应热与温度的关系	50
习题二	53

第三章 热力学第二、三定律

§ 3-1 过程的方向性 热力学第二定律	56
§ 3-2 热力学第二定律的统计解释	57
§ 3-3 熵	59
§ 3-4 熵变计算举例	62
§ 3-5 熵增加原理	64
§ 3-6 功函	65
§ 3-7 自由能	66

§ 3-8 反应的自由能改变量 标准生成自由能	68
§ 3-9 若干热力学关系式	69
§ 3-10 化学位	73
§ 3-11 偏摩尔量	78
§ 3-12 热力学第三定律	81
习题三	84
第四章 化学平衡	
§ 4-1 化学反应等温式	87
§ 4-2 平衡常数及其计算	90
§ 4-3 多相反应	92
§ 4-4 温度和压力对平衡常数的影响	93
§ 4-5 自由能的近似计算	96
§ 4-6 热焓函数和自由能函数	97
§ 4-7 逸度	99
§ 4-8 活度	104
习题四	108
第五章 统计热力学初步	
§ 5-1 概论	111
§ 5-2 粒子的分布和微观状态数	112
§ 5-3 玻兹曼分布定律	115
§ 5-4 热力学函数的统计热力学表述	119
§ 5-5 配分函数的分离	121
§ 5-6 平动配分函数	123
§ 5-7 原子核和电子配分函数	126
§ 5-8 振动和转动配分函数	129
§ 5-9 平衡常数与配分函数	131
习题五	135
第六章 相律与单元系的相平衡	
§ 6-1 相、组份和自由度	137
§ 6-2 相律	138
§ 6-3 单元系的相平衡	139
§ 6-4 相变时温度和压力的关系-克劳修斯-克拉贝龙(Clausius-clapeyron)方程式	142
习题六	146
第七章 溶液和气-液平衡	
§ 7-1 稀溶液的依数性	148
§ 7-2 依数性的热力学处理	150
§ 7-3 理想溶液及其通性	154
§ 7-4 二元理想溶液的气-液平衡	155

§ 7-5 二液态组份真实溶液的气-液平衡	157
§ 7-6 二元系在临界点附近的情况	159
习题七	162
第八章 凝聚体系的相平衡	
§ 8-1 含有两液相的二元系	163
§ 8-2 形成简单低共熔物的二元系	165
§ 8-3 热分析	166
§ 8-4 溶解度与温度和压力的关系	167
§ 8-5 形成化合物的二元系	169
§ 8-6 液相部分互溶, 固相不互溶的二元系	170
§ 8-7 形成完全互溶固态溶液的二元系	171
§ 8-8 完全互溶固态溶液相图的热力学	172
§ 8-9 有限互溶的固态溶液	173
§ 8-10 分配定律	175
§ 8-11 三元系的图形表示法	176
§ 8-12 三液体的溶解度图	178
§ 8-13 三元简单低共熔系	180
§ 8-14 有一个不稳定化合物的三元系	183
§ 8-15 有一个二元固态溶液的三元系	185
习题八	186
第九章 电解质溶液	
§ 9-1 电解质溶液的电导	190
§ 9-2 当量电导	192
§ 9-3 柯尔劳许离子独立运动定律	193
§ 9-4 离子迁移率和迁移数	195
§ 9-5 电导测定的应用	197
§ 9-6 强电解质溶液理论简介	200
§ 9-7 电解质的活度和离子强度	202
§ 9-8 难溶电解质活度系数的测定 (溶解度法)	207
习题九	208
第十章 电化学平衡	
§ 10-1 电池反应和电池符号	211
§ 10-2 可逆电池和不可逆电池	212
§ 10-3 可逆电池的电动势	214
§ 10-4 可逆电池热力学	216
§ 10-5 电动势的测定 标准电池	217
§ 10-6 电极电位	219
§ 10-7 标准电极电位	221
§ 10-8 浓差电池 扩散电位	225

§ 10-9 pH值的测定	227
§ 10-10 电解质活度系数的测定 (电位法)	228
§ 10-11 离子选择性电极	230
§ 10-12 Eh-pH图	231
习题十	236
第十一章 表面现象和吸附作用	
§ 11-1 表面张力和表面能	240
§ 11-2 毛细管现象	242
§ 11-3 润湿现象	244
§ 11-4 溶液表面层内的吸附	246
§ 11-5 固体表面的吸附作用	248
§ 11-6 单分子层吸附理论	250
§ 11-7 物理吸附和化学吸附	252
§ 11-8 多分子层吸附理论	253
§ 11-9 固体从溶液中吸附离子	255
习题十一	256
第十二章 化学动力学基础	
§ 12-1 反应的速率方程	258
§ 12-2 基元反应速率方程的积分和确定反应级数的方法	261
§ 12-3 几类典型的复杂反应	265
§ 12-4 反应速率的指数定律	268
§ 12-5 “碰撞理论”和“过渡状态理论”	271
§ 12-6 溶液中的反应	276
§ 12-7 多相反应	279
习题十二	280
第十三章 胶体	
§ 13-1 概论	283
§ 13-2 溶胶的制备和净化	284
§ 13-3 溶胶的动力学性质	285
§ 13-4 溶胶的光学性质	286
§ 13-5 溶胶的电学性质	289
§ 13-6 憎液溶胶的胶团结构	294
§ 13-7 溶胶的聚沉	296
§ 13-8 溶胶的稳定性	299
§ 13-9 离子交换吸附	301
§ 13-10 胶溶作用和触变作用	304
§ 13-11 大分子化合物对溶胶的保护作用和敏化作用	305
§ 13-12 凝胶	307
§ 13-13 乳状液	311

习题十三	316
附录 I 常数表	317
附录 II 单位换算表	317
附录 III 一些物质的热力学性质	318
附录 IV 习题答案	325

第一章 气 体

在自然界,物质主要呈气态、液态和固态存在。气态、液态和固态统称为物质的聚集态。所谓聚集态,是指大量分子(或原子、离子)聚拢一起后呈现的状态。同一物质在不同条件(温度、压力●等)下,可呈现不同的聚集态。

处于一定聚集态的物质都有一些直接可以测量的物理性质,例如温度、压力、体积、质量、折光率、……,等等。温度、压力、体积和质量之间存在着一定的联系,其中一个或多个变了,其余的也会跟着改变。通过实验可以找出它们之间相互联系的数学关系式,称为状态方程。气体的性质比较简单,它的状态方程研究得也比较多和富于成效。本章将先着重介绍气体的状态方程。

本章另一内容是介绍气体分子运动的基本知识,包括气压公式、速率分布定律和碰撞频率的计算。这些内容是深入阐述气体性质不可缺少的。

最后,本章还简单介绍分子间力。热运动和分子间力是决定气体性质的二个主要因素。

气体的其余性质如热力学性质等,将在以后有关章节中陆续介绍。

§ 1-1 理想气体的状态方程

先介绍低压下气体的一些实验规律。

玻意耳定律 (R. Boyle) 1661年,玻意耳从实验证实了如下定律:温度一定时,一定量气体的体积与压力成反比,表示成数学式子时,是:

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

或

$$pV = C \quad (1-1-1')$$

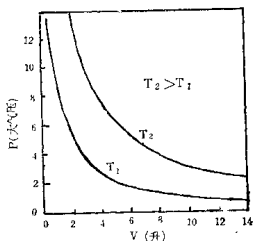
式中 p 是气体的压力。 V 是体积, C 是与温度有关的常数。把这一关系画在 p - V 图上,如图1-1-1所示。图中曲线称为等温线。

盖-吕萨克定律 (Gay-Lussac) 1822年,盖-吕萨克从实验总结出如下定律:在压力不变条件下,一定量气体的体积在温度每升高 1°C 时的增加值(用现代的数据表示)等于它在 0°C 时体积的 273.15 分之一。表示成数学式子时,是:

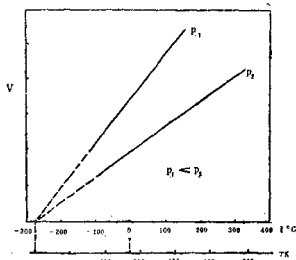
$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273.15} \cdot t \right) \quad (1-1-2)$$

式中 V_0 是气体在 0°C 时的体积, t 是摄氏温度, $1/273.15 = \alpha_0$ 是 0°C 时气体的热膨胀系数。当压力足够低时,任何气体的 α_0 都是相同的。

● 化学术语中习惯把压强(单位面积上所受的力)称做压力,本书亦将如此。

图1-1-1 温度不变时 p 与 V 的关系

(1-1-2) 式可以改写成:

图1-1-2 压力不变时 V 与 T 的关系

$$V = V_0 \frac{273.15 + t}{273.15}$$

令 $273.15 + t = T$, 称 T 为绝对温度, 于是此式变为:

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{常数} \quad (1-1-3)$$

式中 T_0 是当 $t = 0^\circ\text{C}$ 时的绝对温度值。此式说明, 在保持压力不变的条件下, 一定量气体的体积与其绝对温度之比是一常数。亦即 V 与 T 成正比:

$$V \propto T \quad (1-1-4)$$

把这一关系画在 $V-T$ 图上, 得一直线, 称为等压线, 如图1-1-2所示。图中虚线部分是由实线延长而得的, 它示意温度降至一定程度后将会有液化或固化现象发生, 气体就转变成液体或固体而不复存在了。

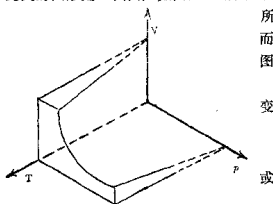
把上面两个定律结合起来 (即把式 (1-1-1) 和式 (1-1-4) 结合起来), 得:

$$V \propto \frac{T}{p} \quad (1-1-5)$$

此式的图形是一曲面, 如图1-1-3所示。这曲面被垂直于 T 轴而平行于 $P-V$ 面的平面切割后所得的曲线就是图1-1-1中的等温线; 被垂直于 p 轴而平行于 $T-V$ 面的平面切割后得的曲线便是1-1-2图中的直线 (等压线)。

如果实验中气体的用量 (用摩尔做单位) 是在改变的, (1-1-5) 式就变成:

$$V \propto n \frac{T}{p}$$

图1-1-3 气体的 $V-T-P$ 曲面

$$pV = nRT \quad (1-1-6)$$

式中 n 是气体的摩尔数, R 是比例常数, 称为气体常数, 其值随其它各量 (p 及 V) 所用单位的不同而异 (见后)。

上述各气体定律和式 (1-1-6) 是在低压的条件下得到的, 如果实验时气体的压力不是充分地低, 上述诸定律和式 (1-1-6) 是不能引用的, 否则将会引进不同程度的误差。

理想气体及其状态方程 任意压力和温度下都能遵守 (1-1-6) 式的气体称为理想气体, 式 (1-1-6) 就是理想气体的状态方程。

实际气体只在压力充分低时才遵守关系式 (1-1-6), 所以式 (1-1-6) 不是实际气体的状态方程。

理想气体这一概念是从实际气体的低压性质中抽象出来的, 真正的理想气体是不存在的。但是, 如果把实际气体的压力减小到充分地小, 实际气体就可按理想气体看待, 式 (1-1-6) 就可适用了。

气体常数 R 前面已经提到, R 的数值与 p 、 V 的选用单位有关。化学里, 压力的常用单位是大气压 (atm) ^①, 体积的常用单位是升 (l)。在 1 大气压和 273.15K (即 0°C) 时, 1 摩尔理想气体的体积是 22.414 升, 由 (1-1-6) 式得:

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1(\text{atm}) \times 22.414(\text{l})}{1(\text{mol}) \times 273.15(\text{K})} = 0.082057 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

在国际单位制 (SI制) 中, 压力的单位是帕 (Pa) 即牛顿·米⁻²; 体积的单位是米³。因为:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

所以

$$\begin{aligned} R &= 0.082057 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 101325 \frac{\text{N} \cdot \text{m}^{-2}}{\text{atm}} \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{l}} \\ &= 8.3143 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

又因为:

$$1 \text{ cal} = 4.18400 \text{ J}$$

所以 R 又可以表示为:

$$R = 1.9872 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例题 实验测得 0°C 时三甲基胺 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 在不同压力下的密度值如下:

p (大气压)	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000
ρ (克·升 ⁻¹)	0.5336	1.0790	1.6363	2.2054
ρ/p (克·升 ⁻¹ ·大气压 ⁻¹)	2.6680	2.6975	2.7271	2.7567

试计算三甲基胺的分子量。

解

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

^① 地质上常用巴 (bar) 为压力的单位: $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ 牛顿} \cdot \text{米}^{-2} = 0.98 \text{ 大气压} \approx 1 \text{ 大气压}$ 。

$$M = \frac{m}{V} \cdot \frac{1}{p} RT = \frac{\rho}{p} RT$$

此式只适用于理想气体。因为实际气体只在 $p \rightarrow 0$ 时才趋近于理想气体，理想气体公式方可引用，所以上式应改写成如下形式：

$$M = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{p} \right)$$

先以 ρ/p 为纵轴， p 为横轴用题中所给数据作图，得一直线。将此直线延伸至 $p=0$ 处（见图1-1-4），得它在纵轴上的截距为2.637；将此值代入上式，即可算得三甲基胺的分子量：

$$\begin{aligned} M &= 0.08206 \times 273.2 \times 2.637 \\ &= 59.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.05912 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

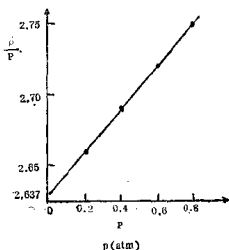


图1-1-4

§ 1-2 混合理想气体

分压定律 几种气体能以任意比例相互混合，形成均匀的气体混合物。若各气体均为理想气体且混合时不发生化学反应，则混合气体的总压力等于各气体在不变温度下单独占据混合气体的体积时所具有的压力之和。这一关系称为道尔顿(Dalton)分压定律。各气体在不变温度下单独占据混合气体的体积时所具有的压力称为该气体分压力。

设 p 是混合气体的总压力， p_1 、 p_2 、 p_3 ……是混合气体中各气体组分的分压力，分压定律可表示成：

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots = \sum p_i \quad (1-2-1)$$

因为各气体组份都是理想气体，故有：

$$p_1 = n_1 \frac{RT}{V}, \quad p_2 = n_2 \frac{RT}{V}, \quad \cdots \quad (1-2-2)$$

式中 V 是混合气体的体积， n_i 是第 i 种气体的摩尔数。代入 (1-2-1) 式中，得：

$$\begin{aligned} p &= n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + \cdots = (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots) \frac{RT}{V} \\ &= n \frac{RT}{V} \end{aligned} \quad (1-2-3)$$

式中 n 是混合气体中各气体的摩尔数之和。

用 (1-2-3) 式去除 (1-2-2) 式，得：

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i(RT/V)}{n(RT/V)} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad (1-2-4)$$

或

$$p_i = p \cdot x_i \quad (1-2-5)$$

式中 x_i 是第 i 种气体的摩尔分数。式(1-2-5)说明,混合理想气体中第 i 种气体的分压等于其摩尔分数与总压力的乘积。

例题 已知某地空气中 N_2 、 O_2 、 CO_2 的含量依次为78%、21%、0.1% (体积百分数), 计算 0°C 和1大气压下各组份的分压。空气按混合理想气体看待。

解 0°C 、1大气压下, 1摩尔任何理想气体的体积为22.4升。100升空气中所含各气体的总摩尔数和78升 N_2 的摩尔数分别为:

$$n = \frac{100}{22.4} \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{78}{22.4} \text{ mol}$$

空气中 N_2 的摩尔分数为:

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n} = \frac{78}{22.4} \times \frac{22.4}{100} = 0.78$$

同样, 可求出空气中 O_2 和 CO_2 的摩尔分数分别为0.21和0.001。再应用公式(1-2-3)算得各组份的分压为:

$$p_{N_2} = p_{\text{总}} \cdot x_{N_2} = 1 \times 0.78 = 0.78 \text{ atm} = 7.9 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{O_2} = 1 \times 0.21 = 0.21 \text{ atm} = 2.1 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{CO_2} = 1 \times 0.001 = 0.001 \text{ atm} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$$

从上面的计算可以看出, 在标准状态 (0°C , 1 atm) 下, 混合理想气体中第 i 种气体的体积百分数 (或体积分数) 等于其摩尔百分数 (或摩尔分数)。这一结论在非标准状态下也是正确的, 理由见后。

分体积定律 混合气体中某气体组份的分体积是指该气体组份单独存在且其温度和压力与混合气体的温度和压力相同时所具有的体积。

设各气体均为理想气体, 按照分体积的上述定义, 得:

$$pV_1 = n_1RT, \quad pV_2 = n_2RT, \quad \dots\dots$$

或

$$V_1 = n_1 \frac{RT}{p}, \quad V_2 = n_2 \frac{RT}{p}, \quad \dots\dots \quad (1-2-6)$$

式中 p 是混合气体的总压力, V_i 是第 i 种气体的分体积。将(1-2-6)式中各式相加, 得:

$$\begin{aligned} V_1 + V_2 + \dots\dots &= n_1 \frac{RT}{p} + n_2 \frac{RT}{p} + \dots\dots \\ &= (n_1 + n_2 + \dots\dots) \frac{RT}{p} = n \frac{RT}{p} = V \end{aligned} \quad (1-2-7)$$

$$V = V_1 + V_2 + \dots\dots = \sum_i V_i \quad (1-2-8)$$

式中 V 是混合气体的体积。此式说明, 混合气体的体积等于各气体组份的分体积之和, 这一关系为阿玛格 (Amagat) 分体积定律。

从 (1-2-6) 和 (1-2-8) 式可得:

$$\frac{V_i}{V} = \frac{V_i(RT/p)}{V(RT/p)} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad (1-2-9)$$

或

$$V_i = V \cdot x_i \quad (1-2-10)$$

式 (1-2-10) 说明, 温度和压力一定 (不限标准态) 的混合气体中第 i 种气体所占的体积分数 (或体积百分数) 等于其摩尔分数 (或摩尔百分数)。这样, 就回答了前面例题中所要说明的理由。

§ 1-3 实际气体同理想气体的偏离

实际气体一般不遵守理想气体的状态方程。研究实际气体的性质可以从研究它同理想气体的偏差入手。为此, 先把理想气体的状态方程改写成如下形式:

$$\frac{pV}{RT} = 1 \quad (1 \text{ 摩尔}) \quad (1-3-1)$$

对于理想气体, 不论 p 、 V 、 T 取什么值, 比值 pV/RT 恒为 1, 如图 1-3-1 和 1-3-2 中的水平虚线所示。实际气体不是这样。图 1-3-1 示出了几种不同气体在 0°C 时的 pV/RT 与 p 的关系曲线, 图 1-3-2 中示出了同种气体 (N_2) 在不同温度时的 pV/RT 与 p 的关系曲线。两图

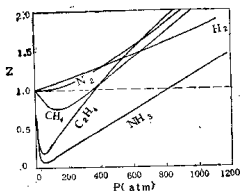


图1-3-1 几种气体的 z 与 P 的关系 (0°C)

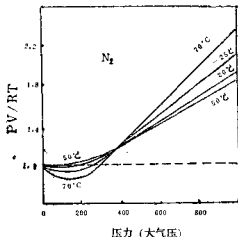


图1-3-2 N_2 的 z 与 P 的关系

都说明, 对于实际气体, pV/RT 不是恒量; 曲线偏离水平虚线越大, 表示实际气体的性质同理想气体的性质偏离越多。因此, 可以用下面定义的物理量 z 来衡量实际气体同理想气体的偏差:

$$z = \frac{pV}{RT} \quad (1-3-2)$$

z 称为压缩因子。 z 的值与 1 相差越多, 表示与理想气体的偏差越大。 $z > 1$ 时, $pV > RT$, 表示实际气体表现出的压力要比同温同容下的理想气体的压力大; $z < 1$ 时, $pV < RT$, 表示实际气体的压力比同温同容下的理想气体的小; $z = 1$ 时, 表示实际气体此时与理想

气体没有偏差。

在相同温度和压力下，不同气体具有不同的 z 值。一般，难于液化的气体如氮气、氢气等，在通常温度和压力下， z 的值接近于1；易于液化的气体如氯气、二氧化碳等， z 的值与1偏离较多。

实际气体同理想气体发生偏离的原因是由气体分子间的相互作用和分子本身具有一定的体积引起的。气体分子间的相互作用力有两种，一种是吸引力，一种是排斥力；前者的力程较长，约为几个分子直径的长度，后者的力程很短，只当分子十分靠近甚至相互接触时才会发生作用。当压力很低时，气体分子间的平均距离很大，两种力都不会发生作用，分子本身的体积同容器的体积相比亦可忽略不计，所以实际气体的行为同理想气体的相近。 z 等于1或近似地等于1。当气体的压力增大、分子间的距离缩短至一定程度后，吸引力开始发挥作用，气体分子由于相互吸引而使单位时间内施于器壁单位面积上的碰撞数^①减少，从而使实际气体的压力低于同温同容下理想气体的压力，亦即使得 $z < 1$ 。当分子间的距离进一步缩短以至彼此充分接近时，由于排斥力的作用和可供分子自由活动的空间的减少（因为分子本身具有体积。参阅下节），碰撞数反而增多，气体的实测压力就高于同温同容下理想气体的压力了，因而使 $z > 1$ 。

§ 1-4 范德华方程

对于实际气体，已提出的状态方程有许多，其中最简单、常用的是范德华方程（Van der Waals），它具有如下形式：

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1 \text{ 摩尔}) \quad (1-4-1)$$

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (n \text{ 摩尔}) \quad (1-4-2)$$

式中 a 、 b 是与气体性质有关的常数，称为范德华常数（表1-4-1）。

范德华方程可基于如下的考虑将理想气体方程修正而得。

考虑1摩尔气体，若它表现为理想气体，其状态方程应为：

$$pV = RT \quad (1 \text{ 摩尔}) \quad (1-4-3)$$

对于理想气体，其分子占有的体积。可以忽略不计，所以式中的 V 实际上就是每个气体分子可在其中自由活动的空间的体积（即容器的体积）。对于实际气体，分子自身是有一定的体积的，可供气体分子自由活动的空间就不再是 V ，而应从 V 中减去一个修正量 b （按每摩尔气体计算）才能反映这一真实情况。因此，上述方程应该修改成：

$$p(V - b) = RT \quad (1-4-4)$$

b 常被称为排除体积，它的值可由实验确定，或用其他方法估算，约等于1摩尔气体内全部分子体积总和的4倍。当压力很低时， $V \gg b$ ，此式就还原为理想气体方程（1-4-3）。

其次，再考虑分子间引力的影响。为此，先把（1-4-4）式改写成：

$$p = \frac{RT}{V - b} \quad (1-4-5)$$

^① 这一碰撞数是决定气体的压力的大小的（详见§1-7）。

式中 p 是气体的实测压力, 它的值决定于单位时间内气体分子施于器壁单位面积上的碰撞数和每一碰撞的冲量。与理想气体比较, 实际气体由于分子间存在着吸引力使得这一碰撞数相应地减少了。因此, 实际气体表现出的压力 (即实测压力) 应低于同温同容下按式 $RT/(V-b)$ 算出的压力, 亦即, $RT/(V-b)$ 中必须减去一个修正项 p_i (按每摩尔气体计算) 后才能等于实际气体的压力。于是 (1-4-5) 式变为:

$$p = \frac{RT}{V-b} - p_i \quad (1-4-6)$$

可以证明, 修正项 p_i 的值与体积 V 的平方成反比:

$$p_i = \frac{a}{V^2} \quad (1-4-7)$$

a 是比例常数, 可由实验确定。修正项 p_i 常被称为气体的内压力。

把 (1-4-7) 式代入 (1-4-6) 式, 移项后, 得:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

这就是著名的范德华方程。

表 1-4-1 中列出了若干气体的 a 和 b 的值。

表 1-4-1 若干气体的范德华常数

气 体	a		气 体	b	
	大气压·升 ² ·摩 ⁻²	升·摩 ⁻¹		大气压·升 ² ·摩 ⁻²	升·摩 ⁻¹
He	0.034	0.0237	CO	1.49	0.0399
Ar	1.350	0.0322	CO ₂	3.59	0.0427
H ₂	0.244	0.0266	CS ₂	11.62	0.0769
O ₂	1.36	0.0318	NO ₂	5.28	0.0442
N ₂	1.39	0.0391	CH ₄	2.25	0.0428
Cl ₂	6.49	0.0562	C ₂ H ₆	4.47	0.0571
NH ₃	4.14	0.0371	C ₃ H ₈	5.49	0.0636
H ₂ O	5.46	0.0305	C ₄ H ₁₀	18.00	0.0115

除了范德华方程外, 实际气体的状态方程还有许多, 其中以卡末林-昂尼斯 (Kam-merlingh-Onnes) 推荐的最为著名, 称为维里 (Virial) 方程, 它有两种形式, 一是把 pV/RT 表成 p 的幂函数, 一是把它们表成 $1/V$ 的幂函数, 例如:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots$$

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \dots$$

式中 B 、 C 、 D 、 B' 、 C' 、 D' ……等是与温度有关的常数, 分别称为第二、第三……维里系数。

例题 分别用理想气体方程和范德华方程计算 1 摩尔二氧化碳在温度为 40°C、体积为 0.381 升时的压力。比较两种计算结果。

解 (1) 用理想气体方程计算: