

教育部教育管理信息中心书刊中心 组编
21 世纪高等教育系列教材 (理工类)

工科物理化学

主 编 徐 惠
副主编 王玉春

兵器工业出版社

内 容 简 介

本书是根据原国家教委制定的《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》编写的,适用于高等工程本科各专业,可作为材料、冶金、化工、环境、给排水、轻工、食品等不同工科专业的物理化学教材。

对于工科专业的学生来说,学习物理化学的主要目的是掌握物理化学的一些基本原理为其专业服务。因此本书表达尽量简明扼要,避免不必要的推导和证明,既保持了一定的理论水准,又不失基础课教材便于教学的特点。本书阐明了物理化学的基本内容,同时尽可能针对各种类型工科专业与物理化学的联系介绍其应用。全书共分为十章:气体、热力学第一定律,热力学第二定律,多组分系统热力学,化学平衡,相平衡,电化学基础,化学动力学基础,界面现象和胶体化学。全书中物理量的单位、名称和符号采用国家标准 GB3100~3102-93。

图书在版编目(CIP)数据

工科物理化学/徐惠主编. —北京:兵器工业出版社, 2005. 11

ISBN 7-80172-587-5

I. 工... II. 徐... 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(2005)第 132601 号

出版发行:兵器工业出版社

责任编辑:林利红

发行电话:010-68962596 68962591

封面设计:水木时代(北京)图书中心

邮 编:100089

责任校对:王 绛

社 址:北京市海淀区车道沟 10 号

责任印制:赵春云

经 销:各地新华书店

开 本:787×960 1/16

印 刷:北京京丰印刷厂

印 张:22.5

版 次:2005 年 12 月第 1 版第 1 次印刷

字 数:393 千字

印 数:1—3000

定 价:29.80 元

前 言

物理化学是通过研究化学现象和物理现象之间的相互联系,找出化学运动中最具普遍性的基本规律的一门学科。因此,凡是要使物质发生变化以转变为优良性质产品的众多工科专业,均将物理化学课程放在一个非常重要的地位。目前,国内出版的物理化学教材已有许多版本,其中大部分是面向多学时教学的理科和师范类化学专业的。这对教学时数一般不超过 80 学时的其他各类工科专业而言,就显得内容太过繁杂,涉及较多的数理知识,且概念抽象、公式繁多、习题和例题难度较高、计算量大,教学学时严重不足。近年来,随着教学改革的深入,各高等院校本着宽口径、重基础的原则,对所设专业的课程体系进行了大幅度地改革,对工科专业的物理化学教学提出了新的要求。在教学过程中,教材的选用成为制约提高教学质量的一个非常突出的问题,而目前能满足工科物理化学教学内容的基本需求,同时又能适合少学时不同工科专业应用重点的教材相对较少。部分工科物理化学教材都是针对特定专业如材料、化工工艺、给排水等。对于非化学专业的工科学生来说,学习物理化学的主要目的是掌握物理化学的一些基本原理为其专业服务。为了帮助学生更好地学习和掌握物理化学基本知识,提高分析问题、解决问题的能力,我们在国家教育部新专业目录的基础上,为适应加强基础、拓宽专业面的需要而编写了本书。编写的目的在于一方面能满足材料、轻工、食品、环境、给排水等类型工科专业对物理化学内容的基本需求,同时又能适合不同工科专业的应用重点。

本书是根据原国家教委制定的《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》编写的,适用于高等工程本科各专业。编者力求使本教材具有较高的水平,具有科学性和系统性,尽量展现工科专业与物理化学之间的基本联系,具有先进性和一定的趣味性。本书以掌握概念和基本理论、强化应用的原则来组织教材的内容和结构。内容充实丰富,表达准确清楚、简明扼要,避免不必要的推导和证明,既保持了一定的理论水准,又不失基础课教材便于教学的特点。为了适应不同专业的需要,增编有“*”标记的内容,可供同行取舍。针对

物理化学学习中,学生通常感到解题困难的问题,在每一章后紧扣教材内容,附有具有一定难度的典型例题分析、解答,以帮助学生更好地掌握和应用物理化学的基本规律和计算方法。每章末编有一定数量的思考题和习题以加强学生对概念、理论理解的准确性和严密性。

本书全部授课时间大约需要 70~80 学时,各专业共同需要的基本内容均作为重点列入。由于不同学校的教学时数不同,不同专业对物理化学教学内容的要求也不可能完全一致,所以编入的内容稍多于教学学时的教学量,在教学过程中可根据情况有所选择地讲解有关章节。

全书共分十章。徐惠编写绪论、第 2 章热力学第一定律、第 3 章热力学第二定律、第 7 章电化学基础(部分由朱照琪编写),王玉春编写第 1 章气体、第 4 章多组分系统热力学、第 6 章相平衡(部分由陈泳编写),陈泳编写第 5 章化学平衡、第 8 章化学动力学,朱照琪编写第 9 章界面现象、第 10 章胶体化学。全书由徐惠、王玉春统一修改、定稿。

本书在编写过程中,参考和引用了国内外一些优秀的物理化学教材。兰州理工大学的刘传桂教授对本书的编写提出了许多建设性意见,翟钧、苟国俊二位老师对全书的校对做了大量工作,西北师范大学的胡中爱教授在百忙中审阅了全书并提出了许多宝贵意见,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,难免有许多疏漏之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

2005 年 10 月

目 录

绪 论	(1)
第 1 章 气 体	(5)
1.1 理想气体	(5)
1.2 理想气体混合物	(8)
1.3 真实气体及其状态方程	(11)
典型例题	(17)
思考题与习题	(18)
第 2 章 热力学第一定律	(21)
2.1 热力学基本概念	(22)
2.2 热力学第一定律	(26)
2.3 等容热、等压热和焓	(34)
2.4 热 容	(36)
2.5 热力学第一定律对理想气体的应用	(38)
2.6 热力学第一定律对相变过程的应用	(43)
2.7 热力学第一定律在化学反应中的应用——热化学	(44)
典型例题	(54)
思考题与习题	(59)
第 3 章 热力学第二定律	(63)
3.1 热力学第二定律的文字表述	(63)
3.2 熵与热力学第二定律的表达式	(66)
3.3 熵变的计算	(74)
3.4 亥姆霍兹函数及吉布斯函数	(82)
3.5 热力学函数的基本关系式	(87)
典型例题	(91)
思考题与习题	(98)
第 4 章 多组分系统热力学	(102)
4.1 混合物组成表示法	(103)

4.2	偏摩尔量	(104)
4.3	化学势	(107)
4.4	气体各组分化学势的表达式	(111)
4.5	稀溶液中两个经验定律	(113)
4.6	理想液态混合物	(115)
4.7	稀溶液中各组分的化学势及稀溶液的性质	(118)
4.8	真实液态混合物和溶液	(125)
	典型例题	(129)
	思考题与习题	(131)
第 5 章	化学平衡	(135)
5.1	标准平衡常数	(135)
5.2	化学反应等温方程式	(140)
5.3	标准平衡常数的计算	(142)
5.4	各种因素对平衡组成的影响	(146)
	典型例题	(150)
	思考题与习题	(153)
第 6 章	相平衡	(157)
6.1	相 律	(157)
6.2	单组分系统相平衡	(162)
6.3	二组分系统气—液平衡相图	(168)
6.4	二组分系统液—液平衡相图	(177)
6.5	二组分系统固—液平衡相图	(180)
	典型例题	(187)
	思考题与习题	(191)
第 7 章	电化学基础	(197)
7.1	电解质溶液的导电性质	(197)
7.2	电解质溶液的电导	(201)
7.3	强电解质溶液的活度	(209)
7.4	电池和电池电动势的构成	(213)
7.5	可逆电池热力学	(217)
7.6	可逆电极	(222)
7.7	电动势测定的应用	(230)
7.8	不可逆电极过程——极化作用	(236)
* 7.9	金属的腐蚀与防腐	(241)

* 7.10 化学电源	(245)
典型例题	(247)
思考题与习题	(249)
第 8 章 化学动力学	(255)
8.1 化学反应速率及速率方程	(256)
8.2 简单反应级数的速率方程	(259)
8.3 反应级数的测定	(264)
8.4 温度对反应速率的影响	(266)
8.5 典型复合反应	(271)
8.6 复合反应速率方程的近似处理法	(273)
* 8.7 化学反应速率理论	(275)
典型例题	(278)
思考题与习题	(282)
第 9 章 界面现象	(286)
9.1 表面张力	(286)
9.2 弯曲液面的界面现象	(289)
9.3 界面的吸附性质	(298)
典型例题	(305)
思考题与习题	(307)
第 10 章 胶体化学	(310)
10.1 胶体分散系统	(311)
10.2 溶胶的性质	(313)
10.3 溶胶的稳定与聚沉	(321)
10.4 悬浮液与乳状液	(323)
典型例题	(326)
思考题与习题	(327)
习题答案	(329)
附 录	(337)
附录一 国际单位制	(337)
附录二 希腊字母表	(339)
附录三 某些气体的范德华常数	(340)
附录四 某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	(341)
附录五 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵及摩尔定压热容	(342)

附录六	水溶液中某些溶质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数及标准摩尔熵·····	(346)
附录七	水溶液中某些离子的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵及标准摩尔定压热容·····	(347)
附录八	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓·····	(349)
参考文献	·····	(351)

绪 论

一、物理化学的研究目的及其内容

化学作为自然科学的一个领域,是研究物质性质与变化的科学。自然界的物质是由大量的分子、原子等微观粒子构成的,宏观上化学变化的形式千变万化,就其本质而言都是原子、分子间相互作用、相互结合方式及运动方式的变化。在这些微观粒子相互作用、相互运动的化学变化过程中,总是伴随着物理变化,如温度、压力、体积、浓度、颜色的变化等,而热、电、光、磁等物理因素也有可能引发化学变化或影响化学变化的进行,所以化学变化与物理变化有紧密的相互联系。人们在考察、研究这种联系的过程中,逐步形成了物理化学这门学科。物理化学是化学学科的一个重要分支,是从物理变化与化学变化的联系入手,大量运用物理学的理论和手段,研究化学变化的基本规律。

研究物理化学的目的,在于探讨物质变化的相互关系及有关因素的影响,掌握物质变化的基本规律,并用于解决生产实践和科学实验中的有关问题。具体地讲,物理化学主要是研究和解决以下几方面的问题。

1. 化学反应的方向和限度问题

在指定条件下,某一化学反应能否按预期的方向进行?如果能够进行,反应的最大速率(限度)为多少?外界条件如温度、压力、浓度等对反应平衡有什么影响?如何控制外界条件使化学反应向有利于生产的方向进行?化学反应的热效应及变化过程中的能量关系如何?……对于这些问题的研究是以物理学中的热力学理论为基础的,所以称为化学热力学。

2. 化学反应进行的速率和机理问题

一个化学反应的速率有多大?化学反应究竟是如何进行的(反应机理)?温度、压力、浓度和催化剂等各种因素对反应速率有何影响?对这些问题的研究构成了物理化学的另一个分支,称为化学动力学。

用化学热力学判断能够进行的反应,实际上并不一定就能很快反应。例如氢气与氧气化合生成水的反应,由热力学数据判断这个反应的趋势是基本可以进行到底的。但根据反应条件的不同,可能会出现下列几种情况:在有限

的时间内看不到有水生成;爆炸;以一定的速率进行(人为控制时)等。因此,对于一个化学反应仅仅知道其方向和限度还不够,还需要弄清其反应的速率、机理及影响反应速率和机理的因素。上述问题的研究属于化学动力学范畴。因此化学热力学的研究主要解决反应可能性的问题,而化学动力学的研究则解决反应现实性的问题。

3. 物质结构与性能之间的关系

从微观角度探讨物质的内部结构及变化的规律性,物质之所以具有不同的性质和状态,化学反应之所以具有不同的反应规律,其根本原因是物质内部的化学结构不同。物质结构这部分内容对于我们深入了解化学热力学和动力学的本质问题,指导我们合成所需性能的新材料方面是非常有意义的。这部分内容已成为一门独立的学科——结构化学,一般在基础物理化学中不予介绍。

物理化学学科的内容十分丰富广泛,根据工科专业的需要和教学学时的限制,本书是在掌握化学热力学和化学动力学基本原理的基础上,介绍其在化学平衡、相平衡、电化学、界面现象及胶体化学等方面的具体应用。

二、物理化学的研究与学习方法

物理化学既然是自然科学中的一个分支,其研究方法当然应该遵循自然科学研究方法的一般原则,即按照“实践,认识,再实践”这一发展规律。在物理化学的研究中应充分重视实验的重要性,任何认为物理化学是专搞理论而轻视实验的想法都是错误的。物理化学的研究方法除必须遵循一般的科学方法以外,由于研究对象的特殊性,还有其特殊的研究方法。物理化学的研究方法可以分为理论研究方法和实验研究方法两个方面。其中理论研究方法包括热力学方法、量子力学方法和物质结构方法。在基础物理化学课程中主要是应用热力学方法。热力学方法是一种宏观方法,是以大量的分子、原子所构成的宏观系统为研究对象,以经验概括出的热力学第一定律和热力学第二定律为基础,引出五个重要的热力学函数和几个重要的判据,用以判断变化的方向和平衡条件。在处理问题时采取宏观的办法,只注重系统起始和终了的状态,而不需知道系统内部粒子的结构变化和过程的机理。用热力学方法来研究化学平衡、相平衡、反应的热效应和电化学等,其结论十分可靠。由于热力学方法只从系统的起始和终了状态来研究系统的变化情况,因此不能解决反应速率、反应机理和物质结构等问题。研究微观质点如分子、原子、原子核等结构及其运动规律需要应用统计力学方法和物质结构微观研究方法。用统计力学方法可从少数粒子的运动规律来推断大量粒子所组成系统的运动规律。用这

种方法可使系统的微观运动和宏观表现联系起来,如研究气体分子运动理论、反应的速率理论等。研究微观质点的结构,量子力学是其重要的理论工具。

物理化学的实验方法包括化学方法(化学成分的分析)、热力学方法(测量热效应、表面张力等热力学数据)、电学方法(测量电势、电流等)、光学方法(测量折射率、旋光度等指标)、原子物理方法(测定放射性指标)等。目前由于实验仪器的不断发展和测试方法的逐渐改进,为物理化学学科的拓展提供了先进的探测和研究手段。

物理化学是一门比较抽象的理论课程,初学者往往感到物理化学的概念、理论较抽象,计算公式繁多难以掌握,因此在学习过程中要注意学习方法。

(1)物理化学中涉及到许多基本概念和理论,而这些概念和理论都是通过对一些具体过程的讨论、概括、归纳出来的。因此,在学习过程中要注意联系具体实例加以对照,使抽象概念、理论具体化,了解基本概念和基础理论正确的含义、清晰的界限和适用的范围,对于表示定律(或结论)的数学公式,必须弄清它的意义及条件。运用所学理论解释客观现象,创造性地解决实际问题,有利于加深对基本概念、理论的理解。

(2)物理化学是一门逻辑性较强的课程。物理化学的各章节内容虽然各有重点,但其互相衔接,密切联系。在学习过程中必须及时复习,前后联系,勤于思考,并且认真进行总结才有可能学好。

(3)物理化学的计算公式繁多,但众多的公式只是少数公式在不同条件下的运用而已。要掌握物理化学的基本运算就必须重视思考题和习题的练习,这对加深理解物理化学的原理和概念,培养独立思考和提高分析问题与解决问题的能力很有帮助。只有善于解题才能善于将实际问题与理论结合起来,用物理化学理论指导实践。

三、物理量的表示与运算

物理化学是一门严格定量的科学,经常用定量公式来描述各物理量之间的关系,因此正确表示物理量和进行物理量的规范运算就显得十分重要。

1. 物理量的表示

物理量通常用斜体的单个拉丁字母或希腊字母表示,有时带有下标或其他说明性标记。例如, p 代表压力, V 代表体积, V_m 代表摩尔体积, η 代表粘度等。

物理量由两部分组成,一部分是数值,一部分是单位。例如 $p=100\text{ kPa}$,即压力 p 的数值为 100,单位为 kPa 。

单位符号一般用小写、正体的拉丁字母表示,如 m 表示米, s 表示秒等。

如果单位名称来源于人名,则第一个字母用大写、正体表示,例如 K(来自 Kelvin),J(来自 Joule)等。不可能出现没有单位的物理量,只是在物理量的单位为 1 时可以不表示出来。例如, $\alpha = 0.1$,说明物理量 α 的数值为 0.1,单位为 1。

在图、表中,物理量通常用特定单位表示量的数值,即用物理量与其单位的比值表示,例如,用 $p/\text{Pa} = 100$ 表示 $p = 100 \text{ Pa}$, $T/\text{K} = 273.15$ 表示 $T = 273.15 \text{ K}$ 。

计算公式中若有物理量 A 的对数项,在对数符号后面的应该是纯数,即用 A 表示物理量, $[A]$ 表示其单位,则其同样用物理量与其单位的比值表示,写成表达式为: $\ln A/[A]$ 。例如: $\ln V/\text{dm}^3 = 1.0$ 。

2. 物理量的运算

物理化学中给出的一般都是方程式,即表示物理量之间的关系,所以要代入物理量,应包括数字和单位,再进行运算,这种运算方式为量方程式运算。例如,已知 1 mol 理想气体,在 298.15 K 和 100 kPa , 体积为 24.78 dm^3 , 试计算摩尔气体常数 R 的值。

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{100 \text{ kPa} \times 24.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 298.15 \text{ K}} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

对于复杂运算为了简便起见,不列出每个物理量的单位,而直接给出最后单位,这种运算方式为数值方程式运算。例如上式采用数值方程运算,即每个物理量都除以单位。

$$R = \frac{p/\text{kPa} \times V/\text{m}^3}{n/\text{mol} \times T/\text{K}} = \frac{100 \times 24.78 \times 10^{-3}}{1 \times 298.15} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

两种方法均可以进行计算,计算结果完全相同,计算过程中物理量应全部采用 SI 制单位。

第 1 章 气 体

物质是由大量的原子、分子等微观粒子组成的聚集体。在通常情况下物质的聚集状态可分为气体、液体和固体三种,其中气体分子间的距离大,相互作用力小,所以,分子的热运动能克服分子之间微弱的作用力而充满任意形状容器,分子之间有一定的空间,因而,气体表现出极大的可压缩性、扩散性和良好的混合性。固体内分子间隙较小,分子间的作用力很大,所以很难压缩,具有一定的形状和体积。液体介于气体和固体之间,其分子间作用力能使分子维持一定的平均距离,但又不足以将分子束缚在平衡位置,因此,液体可以流动,无一定的形状,其形状随容器形状而定,并且具有一定的体积。与气体比较,液体也很难压缩。由于气体体积随温度、压力变化大,故得到较早的研究,因此,实践与理论探索的成果也比较完整和系统。所以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。

本章主要讨论气体的某些规律,特别是气体的宏观性质:压力(p)、体积(V)、温度(T)、物质的量(n)之间的相互关系。

1.1 理想气体

1.1.1 气体的基本实验定律

低压和较高温度的条件下,一切处于气体状态的物质具有共同的 $p-V-T$ 关系。从 17 世纪中期开始,人们对低压下的气体做了大量的研究,通过实验总结出三条经验定律。

1. 波义耳(Boyle)定律

在等温条件下,一定量任何气体的体积 V 均与其压力 p 成反比,即

$$pV = \text{常数}(T, n \text{ 一定})$$

2. 盖-吕萨克(Gay-Lussac)定律

在等压条件下,一定量任何气体的体积 V 均与其热力学温度 T 成正比,

即

$$V/T = \text{常数} (p, n \text{ 一定})$$

T 代表热力学温度, 其单位为开尔文(Kelvin), 简称开, 符号为 K。

3. 阿伏加德罗(Avogadro)定律

在相同温度、压力下, 等体积的任何气体均含有相同的分子个数, 即

$$V/n = \text{常数} (T, p \text{ 一定})$$

这个定律也可阐述为, 在相同温度、压力下, 任何气体的摩尔体积 V_m 均相等。

1.1.2 理想气体及其状态方程

1. 理想气体的概念

从微观角度看, 气体有两个共同特点: 一是分子间的平均距离较大, 分子间的作用力很微弱; 二是分子本身所占体积远远小于整个气体所占体积(即容器的体积)。正是由于这两点共性, 一切气体尽管其分子结构各不相同, 但是都普遍服从上述三条经验定律。三个定律是在压力不太高, 温度不太低的情况下总结出来的, 进一步的实验发现, 随着压力的降低与温度的升高, 气体的 $p-V-T$ 关系与这三个定律所发生的偏差越来越小。依此推理, 当压力趋近于零时, 因为气体分子间的平均距离变得很大, 分子间的作用力就可忽略不计, 分子本身的体积相对于整个气体所占有的体积也可忽略不计, 此时所有气体均能严格遵守三个定律。于是, 人们就提出这样一种设想: 在压力趋近于零的极限条件下, 各种真实气体都处于理想气体状态。所以, 理想气体是从实际中抽象出来的假想气体。

从宏观角度看, 理想气体是在任何温度和压力下严格遵守上述三定律的气体。从微观角度看, 理想气体具有下面两个基本特征:

① 分子间没有相互作用力;

② 分子本身不占有体积。

这两个特征实际上构成了理想气体的微观模型。建立一种简化的模型, 是一种重要的科学方法, 具有极为重要的理论意义和实际意义。理想气体模型已成为物理化学课程中讨论许多问题的重要基础。在工程计算时, 在计算精度要求不高的情况下, 常把较高温度和较低压力下的气体作为理想气体处理, 可以大大简化计算过程。

2. 理想气体状态方程

将前述三个经验定律相结合, 整理可得如下的状态方程:

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

上式称为理想气体的状态方程。式中 p 的单位为 Pa, V 的单位为 m^3 , n 的单位为 mol, T 的单位为 K, R 称为摩尔气体常数, p 、 V 、 T 、 n 采用国家法定单位时, R 的单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。理想气体状态方程所示的关系非常简单, 计算十分方便。虽然它只严格适用于理想气体, 但也经常用于计算低压下的真实气体, 究竟在多大压力下, 才能把真实气体作为理想气体处理, 尚无明确的界限, 要根据气体的性质和计算结果所要求的精度来确定。一般易液化的气体使用的压力范围要窄一些, 而难液化的气体使用的压力范围相对宽一些。

理想气体状态方程是一个含有四个变量 p 、 V 、 T 与 n 的表达式。对于一定量的某种理想气体(即 n 已给定), p 、 V 、 T 之间通过一个方程式关联起来, 所以三个变量中只有两个是独立变量, 另一个是非独立变量。由此可见, 一定量理想气体的状态可以由三个变量中的任意两个来确定。人们通常选择易于直接测定的温度 T 和压力 p 来描述一定量气体的状态。由 $pV=nRT$ 方程可知, 只要 V 、 T 、 n 相同, 所产生的压力就相同, 就是说, 服从 $pV=nRT$ 状态方程的气体与气体的化学性质无关。实际上这是一种理想化行为, 因此我们又可以把理想气体的定义表述为: 凡是在任何温度、压力下均遵循 $pV=nRT$ 状态方程的气体称为理想气体。

因为摩尔体积 $V_m=V/n$, 此外, 因气体的物质的量 n 可写作气体质量 m 与该气体的摩尔质量 M 之比, 即 $n=m/M$, 故理想气体状态方程可表示为另两种形式:

$$pV_m=RT \quad (1-2)$$

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

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, 除了可以计算气体的 p 、 V 、 T 、 n 外, 还可以用来求算气体的密度 ρ 、相对分子质量 M 等。

例 1.1 由气柜经管道输送压力为 141 855 Pa, 温度为 40 °C 的乙烯, 求管道内乙烯的密度 ρ 。

解: 根据理想气体状态方程 $pV=\frac{m}{M}RT$, 则

$$p=\frac{mRT}{VM}=\rho \frac{RT}{M}$$

所以

$$\rho=\frac{Mp}{RT}$$

代入数值,得

$$\rho = \frac{28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 141\,855 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}} = 1.526 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

3. 摩尔气体常数 R

摩尔气体常数的数值可以通过实验求得。理论上若将实验测定的 p 、 V_m 、 T 数值,代入式(1-2),即可算出 R 值。其实不然,实验结果表明(见图 1-1),在确定的温度下,同一气体的 pV_m 值并不是一个常数,仍随压力 p 而变化,至于不同的气体,即使彼此压力、温度相同, pV_m 值亦有差异。说明从任意条件下任何气体的实测 p 、 V 、 T 数据中,不可能得到一个普遍适用的常数 R 。我们知道,真实气体只有当压力趋近于零的极限条件下,才严格遵守式(1-2),即

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV_m) = RT$$

但当压力很低时,实验不易操作,数据亦不易测准。然而实验发现,不同的真实气体,在 $p \rightarrow 0$ 时, pV_m 趋于一个共同值。所以我们就采取图 1-1 所示的直线外推法,以 p 为横坐标,以 pV_m 为纵坐标,作 $pV_m - p$ 恒温线,把直线外推到压力等于零,将所得的 $(pV_m)_{p \rightarrow 0}$ 值代入上式就可精确求得 R 的值。测得 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

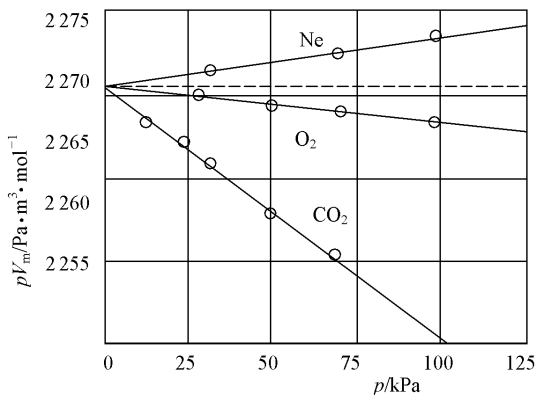


图 1-1 273.15 K 时 Ne、 O_2 、 CO_2 的 $pV_m - p$ 图

1.2 理想气体混合物

各种气体能按任意比例混合形成均匀的气体混合物。人们在生产和生活

实践中遇到的大多数气体都是气体混合物,如空气就是由 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 及惰性气体组成的。早在 19 世纪,科学家在对低压混合气体的实验研究中,就总结出两条重要的定律,即道尔顿(Dalton)分压定律与阿马格(Amagat)分体积定律。两个定律其实只严格地适用于理想气体混合物。而理想气体混合物指的是混合气体中的每一个组分具有理想气体的性质的气体混合物。下面对两个定律做说明与解释。

1.2.1 道尔顿分压定律

1. 分压力的定义

为了热力学计算的方便,人们提出了一个既适用于理想气体混合物,又适用于真实气体混合物的分压力定义:在总压力为 p 的气体混合物中,任一组分 B 的分压力 p_B 等于在混合气体中的物质的量分数 y_B 与总压力 p 的乘积,即

$$p_B = y_B p \quad (1-4)$$

$$y_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B}$$

$$\text{因} \quad \sum_B y_B = 1$$

$$\text{所以} \quad p = \sum_B p_B \quad (1-5)$$

即任意的混合气体中,各组分分压力之和等于系统的总压力。所以,可把分压力 p_B 看做组分气体 B 对总压力的贡献。

2. 道尔顿定律

设在一体积为 V 的容器内,充有由组分 A, B, C, ... 组成的理想气体混合物,温度为 T ,各组分的物质的量分别为 n_A 、 n_B 、 n_C 、..., 混合气体的物质的量为 n ,总压力为 p ,则

$$p = nRT/V$$

由式(1-4)得, $p = p_B / y_B$, 且 $y_B = n_B / n$, 代入上式得

$$p_B = n_B RT/V \quad (1-6)$$

式(1-6)表示理想气体混合物中某一组分 B 的分压等于该气体单独存在于混合气体的温度及总体积条件下所具有的压力。式(1-6)可作为理想气体混合物中某组分气体分压力的定义,它是理想气体混合物所具有的一种性质。这一点不难理解,因为气体的压力是大量分子与器壁撞击的结果,混合气体的总压力是各个组分的大量分子共同与器壁撞击的总结果,也就是说,各个