

高等学校教学用书

物理化学

(第二版)

杜清枝 杨继舜 主编

重庆大学出版社

内 容 提 要

本书共 11 章, 内容包括: 气体、热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、化学平衡、统计热力学初步、相平衡、电化学、表面化学、化学动力学、胶体化学。书中着重基本概念和基本理论公式的阐述, 各章都安排有针对性较强的例题、思考题和习题, 并附有习题答案。

本书可供以物理化学为主干课程的精细化工、环境工程、有色冶金、钢铁冶金、金属材料、矿物加工、机械热加工、矿产勘查及再生资源等专业作教材, 也可供其他相关专业作教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/杜清枝, 杨继舜主编. —2 版. —重庆: 重庆大学出版社, 2005. 8
ISBN 7-5624-1659-1

. 物... . 杜... 杨... . 物理化学 . 064
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005) 第 043181 号

高等学校教学用书
物 理 化 学
(第二版)

杜清枝 杨继舜 主编
责任编辑: 曾令维 穆安民 版式设计: 曾令维
责任校对: 任卓惠 责任印制: 秦 梅

*

重庆大学出版社出版发行
出版人: 张鸽盛
社址: 重庆市沙坪坝正街 174 号重庆大学(A 区) 内
邮编: 400030
电话: (023) 65102378 65105781
传真: (023) 65103686 65105565
网址: <http://www.cqup.com.cn>
邮箱: fxk@cqup.com.cn (市场营销部)
全国新华书店经销
重庆科情印务有限公司印刷

*

开本: 787× 1092 1/16 印张: 25.75 字数: 643 千
1997 年 11 月第 1 版 2005 年 7 月第 2 版 2005 年 7 月第 4 次印刷
印数: 9 001—12 000
ISBN 7-5624-1659-1 定价: 32.00 元

本书如有印刷、装订等质量问题, 本社负责调换
版权所有, 请勿擅自翻印和用本书
制作各类出版物及配套用书, 违者必究。

前 言

本书是按照原国家教委 1995 年制定的高等工业学校“物理化学课程教学基本要求”,在总结多年来本科物理化学教学工作的基础上,为适应以物理化学为主干课程的精细化工、环境工程、有色冶金、钢铁冶金、金属材料、矿物加工、机械热加工、矿产勘查及再生资源等多种专业的规范化教学需要而编写的。为保持全书的系统性和完整性,本书除绪论外,共分为气体、热力学第一定律、热力学第二定律、溶液、化学平衡、统计热力学初步、相平衡、电化学、表面化学、化学动力学、胶体化学共 11 章。本书着重阐明基本概念和基本理论公式,各章都安排了针对性较强的例题和习题,并附有答案。全书注意了理论与实践相结合,以利于充分发挥物理化学这门技术基础课承前启后的桥梁作用和纽带作用。

鉴于各个专业有不同的要求和侧重点,同时考虑到教学学时的弹性变动,按照因材施教的原则,书中对部分章节标以“*”号。这部分内容可由主讲教师从教学过程的实际需要出发,进行适当取舍,择优配置;也可提供给自学能力较强的学生在报考更高层次学历时参考使用。

本书由杜清枝、杨继舜任主编。各章执笔人分别是李西平(第 1、5、10 章),杨继舜(第 2、3、9 章),杜清枝(第 4、6、7 章),司云森(绪言、第 8、11 章)。第二版由杜清枝修改并统稿。

书中的量和公式,一律采用国家法定计量单位及 SI 单位制。每章之首都简明地写有内容提要,以利于读者提纲挈领地掌握重点。

本书经戴树珊教授(博士生导师)审阅并提出宝贵的修改意见。此外,陶瑞芳、陈秀敏、殷晓玲参加了文字及插图的工作。在这里一并表示衷心地感谢。

限于编者的水平,书中错误和不当之处在所难免,热切希望读者多提意见,以利进一步改进和完善。

编 者
2005 年 5 月

目 录

绪 言..... 1

* 第 1 章 气 体 4

1.1 理想气体 4

1.2 理想气体混合物 6

1.3 实际气体的状态方程 7

1.4 实际气体的液化与临界状态 10

1.5 对应状态定律和压缩因子图 12

思考题 15

习题 15

第 2 章 热力学第一定律 17

2.1 热力学基本概念和术语 17

2.2 热力学第一定律 20

2.3 可逆过程与体积功 23

2.4 恒容热、恒压热及焓 25

2.5 热容 27

2.6 热力学第一定律对理想气体的应用 30

2.7 热力学第一定律对相变过程的应用 34

* 2.8 热力学第一定律对实际气体的应用——节流膨胀 36

2.9 热力学第一定律对化学反应的应用——热化学 38

2.10 反应焓与温度的关系——基尔霍夫定律 43

思考题 47

习题 48

第 3 章 热力学第二定律 53

3.1 自发过程的共同特征 53

3.2 卡诺循环——热力学的基本循环 54

3.3 热力学第二定律 57

3.4 熵与热力学第二定律的数学表达式 59

3.5 熵变的计算 63

3.6 热力学第三定律与标准熵 69

3.7 亥姆霍兹自由能及吉布斯自由能 72

3.8 ΔA 和 ΔG 的计算 75

3.9 热力学基本方程式及麦克斯韦关系式 78

3.10 温度对吉布斯自由能的影响——吉布斯-亥姆霍兹方程 82

思考题 84

习题	85
第 4 章 溶液——多组分系统热力学	90
4.1 引言	90
4.2 偏摩尔量	90
4.3 化学势	94
4.4 稀溶液的基本定律和化学势	97
4.5 稀溶液的依数性	100
4.6 分配定律	103
4.7 理想溶液	104
4.8 实际溶液与活度	106
4.9 活度的测定与计算	111
* 4.10 超额热力学函数	115
4.11 溶液中的多相化学反应	116
思考题	117
习题	117
第 5 章 化学平衡	121
5.1 平衡常数	121
5.2 多相化学平衡	125
5.3 化学反应等温方程	128
5.4 平衡常数的计算	129
5.5 平衡移动	133
5.6 平衡组成的计算	141
5.7 同时平衡	145
思考题	147
习题	148
* 第 6 章 统计热力学初步	152
6.1 引言	152
6.2 粒子的能量分布和系统的微观状态数	153
6.3 玻耳兹曼分布	157
6.4 独立子系的热力学性质	162
6.5 粒子配分函数的计算	164
6.6 理想气体的状态方程和理想气体的热容	172
6.7 统计熵	174
6.8 理想气体反应的平衡常数	178
思考题	180
习题	180
第 7 章 相平衡	182
7.1 相律	182
7.2 单元系相平衡	184

7.3	二元系气-液平衡相图	188
7.4	液态部分互溶的二元系	193
7.5	完全不互溶的双液系统	194
7.6	简单低共熔混合物的固-液二元系相图	194
7.7	生成化合物的固-液二元系相图	198
7.8	生成连续固溶体的二元系	200
7.9	固态部分互溶的二元系	201
7.10	三元系相图的组成表示法	203
7.11	生成简单共晶的三元系	205
* 7.12	生成化合物的三元系	207
* 7.13	三元水盐系相图	209
思考题		210
习题		211
第 8 章	电化学	217
8.1	引言	217
8.2	法拉第定律	217
8.3	离子的迁移数	218
8.4	电解质溶液的电导	222
8.5	电导的测量及其应用	228
8.6	强电解质的活度和活度系数	230
8.7	可逆电池及其电动势	233
8.8	可逆电池的热力学	235
8.9	电动势产生的机理	237
8.10	电极电势	239
8.11	浓差电池和液体接界电势的计算	245
8.12	电动势的测定及其应用	246
* 8.13	电势-pH 图	250
* 8.14	熔盐电池	252
* 8.15	固体电解质电池	255
8.16	极化与超电势	258
8.17	离子析出电势与超电势	263
* 8.18	金属的电化学腐蚀与防护	264
思考题		266
习题		267
第 9 章	表面化学	272
9.1	表面吉布斯自由能与表面张力	272
9.2	弯曲液面的附加压力和毛细现象	277
9.3	润湿现象与接触角	280
9.4	分散度对物质性质的影响	284

9.5	固体表面的吸附作用	289
9.6	等温线方程	293
9.7	固体自溶液中吸附	298
9.8	溶液表面的吸附作用	301
9.9	表面活性物质	304
	思考题	307
	习题	308
第 10 章	化学动力学	313
10.1	引言	313
10.2	化学反应的速率方程式	315
10.3	浓度对反应速率的影响	317
10.4	反应级数的确定	323
10.5	温度对反应速率的影响	327
10.6	反应速率理论简介	331
10.7	典型的复合反应	335
* 10.8	多相反应动力学	342
* 10.9	催化作用简介	347
* 10.10	溶液中的反应	349
* 10.11	光化学反应	352
	思考题	354
	习题	355
* 第 11 章	胶体化学	360
11.1	引言	360
11.2	胶体系统的分类及其特征	361
11.3	胶体(溶胶)的制备与提纯	362
11.4	溶胶的光学性质	364
11.5	溶胶的动力性质	365
11.6	溶胶的电学性质	367
11.7	双电层理论	369
11.8	胶团的结构	372
11.9	胶体的稳定性与聚沉作用	374
11.10	乳状液	376
11.11	大分子溶液	377
	思考题	380
	习题	380
附录		382
附录	物理化学常用数据和图表	382
附录	物理化学常用数学公式	398
参考文献		402

绪 言

0.0.1 物理化学的目的和内容

在物理和化学两大学科基础上发展起来的物理化学, 是一门运用物理学的理论和实验方法来探索化学系统行为的最一般规律和理论的学科。自然界中, 物质运动的形式各不相同, 物质的变化千姿百态又错综复杂, 但归纳起来不外乎有物理变化和化学变化。在化学变化的同时, 往往也伴随着物理变化, 例如, 化学反应常常伴随着热、电、光、声等物理现象; 而温度、压力、浓度等物理性质的变化会影响化学反应的进行, 光的照射会引起化学反应发生, 原电池中电极和溶液之间进行的化学反应是产生电流的原因, 而电流也可引起化学变化(电解), 这些均说明化学变化与物理变化是紧密地相互联系、相互影响、互相依存的。在长期研究物理变化对化学变化影响的过程中, 物理学和化学相互影响, 相互渗透, 逐渐形成了一门边缘学科——物理化学(Physical chemistry), 因此, 物理化学就是从研究物质运动的物理现象和化学现象的相互联系入手, 应用物理学的原理和方法, 通过数学演绎, 研究化学变化普遍规律的科学, 物理化学是研究化学的原理、方法及化学系统的一般规律和理论的科学, 是化学的理论基础, 所以物理化学又称为理论化学。

研究物理化学其目的就是为了解决生产实际和科学实验向化学提出的理论问题, 从而使化学更好地为生产实际服务, 因而物理化学主要担负的任务是探讨和解决以下三个方面的问题:

(1) 化学反应的方向和限度问题

一个化学反应在指定的条件下能否进行, 向什么方向进行, 它将达到什么限度? 对一个指定的反应, 能量的变化究竟有多少? 外界条件如温度、压力、浓度等的变化对反应的方向和限度(即平衡的位置) 有何影响? 如何控制外界条件使反应向人们所预定的方向进行? 从而使化学反应获得的产率最大, 提供的能量最多, 取得的效率最高, 这些问题的研究是属于物理化学的一个分支——化学热力学(Chemical thermodynamic), 它主要解决化学反应的方向和限度(平衡) 的问题, 研究反应的可能性问题。

(2) 化学反应的速率和机理问题

一个化学反应进行的速率有多快即在单位时间内能产生多少产物? 化学反应是如何进行的(即反应的机理)? 外界条件(如温度、压力、浓度、催化剂等) 对反应速率有何影响? 如何选择最佳途径、控制反应进行的速率? 这些问题的研究属于物理化学的另一个分支——化学动力学(Chemical kinetics), 它主要解决化学反应的速率和机理即反应的现实性问题。

(3) 物质的结构和性能之间关系的问题

物质的性质从本质上说是由物质内部的结构所决定的, 对于化学反应, 无论是热力学问题还是动力学问题, 本质上都取决于分子或原子的性质以及它们的相互作用, 因此, 必须了解物质的内部结构, 只有深入了解物质的内部结构, 才能真正理解化学变化的内因, 且可以预见到在适当的外界条件下, 物质结构将发生什么样的变化, 这些问题的研究属于物理化学的另一个

分支——物质结构(Substantial structure)。它主要从微观的角度解决化学反应的本质问题。

以上三个方面的内容往往是相互联系,相互制约而不是孤立的,所以,化学热力学、化学动力学和结构化学一起构成了物理化学的三大支柱。不过,物质结构已另设课程进行讲授,它不包括在本课程内。

0.0.2 物理化学的研究方法

物理化学是自然科学的一个分支,那么一般的科学研究方法对物理化学也是完全适用的,认识来源于实践,实践是检验真理的惟一标准,物理化学的基本原理都是来自于生产实践和科学实验,同时,物理化学的理论、定律和公式,均须在实践中检验,由此可知,物理化学的主要方法是实验的方法,物理化学的发展史证明,物理化学的发展是符合“实践—认识—再实践”的认识过程的。因此,在物理化学的研究中,必须重视实验的重要性,任何不重视物理化学实验的做法都是错误的。

物理化学的研究方法,除必须遵循一般科学方法外,又有其特殊的研究方法,这就是热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。在本课程中主要应用热力学方法,对统计力学方法仅作初步介绍,热力学方法是一种宏观方法,它是以大量质点所构成的系统作为研究对象,从经验所得的热力学两个基本定律出发,通过严密的论证和逻辑推理,根据系统初态(变化前的状态)和末态(变化后的状态)的宏观性质(如温度、压力、浓度和体积等),应用热力学函数,即可判断变化的方向和找到平衡(即限度)的条件,热力学只知系统宏观状态的始末,不去追究其内部结构,即“知其然,不知其所以然。”热力学方法简单易行,答案肯定,结论十分可靠,因此得到广泛应用,至今还是许多科学的基础,它的不足之处就是不能深入物质的内部结构,因而只知道变化的结果,而不能说明所起变化的内在原因,而统计力学是应用统计的方法,由个别粒子的运动的行为来推断大量粒子系统的规律,它把微观粒子的运动和系统的宏观性质联系起来了,它是联系宏观和微观的桥梁。量子力学的方法是一种微观的方法,它是应用量子力学的原理研究微观粒子的运动行为,探讨物质的微观结构,但这种方法对计算复杂的系统来说,目前还比较困难。

总而言之,物理化学的研究方法可总结为两类:一是宏观归纳法,即由大量实验所得实验数据进行分析、归纳,概括为定律或原理,从而得出宏观规律的理论。例如,热力学第一、第二定律就是由前人从实验中总结出来的。二是微观演绎方法,即根据已有的知识,提出假设和模型,再通过数学运算和演绎、推理,提出微观规律的理论。如化学反应速率理论、溶液理论等。这两种方法各具特点和应用范围,自成体系,它们相互联系、相互补充。正是由于宏观与微观研究方法的结合,使人们对物质世界宏观规律的认识,深入到了微观的本质。

0.0.3 物理化学的学习方法

物理化学是化工、冶金、材料、选矿、铸造和地质等专业的基础理论,是这些专业的基础理论课。因此,无论在知识的深度和广度上来说,对今后学其他课程都具有重要意义。

为了学好物理化学课程,初学者都应根据自己的经验摸索出一套适合自身特点的学习方法。针对物理化学的特点,提出以下几点供读者参考。

1) 要注意逻辑推理的思维方法。初学者往往感到物理化学的概念,理论太抽象,难以捉摸。其实这些概念、理论都是从客观实际中概括、归纳出来的。学习时如能与客观实际联系起

来进行思考、推理,且能运用所学的知识解决实际问题,则不但不会觉得物理化学难学,而且会感到生动有趣,会对理论的实质产生更深一层次的认识。例如,热力学中内能和熵作为状态函数存在是由热力学第一定律和第二定律这种基本原理推导而得到的,然后导出第一定律和第二定律的数学表达式。由此出发而得到一系列很有用处的结论。因此在物理化学中,分析、综合、抽象、概括等逻辑思维方法比比皆是。而且在推理过程中很讲究思维的严密性,所得的结论都有一定的适用条件,这些适用条件是在推理过程中自然形成的。这种逻辑思维的方法如能在物理化学过程仔细领会并学到手,必终生受益。

2) 要自己动手推导公式。物理化学课程中的公式,相对于前几门先行课来说是多了一些。而且每个公式都有其适用的条件,要记住那么多的公式及适用的条件是很困难的。这个问题的有效方法就是必须自己学会推导公式。在公式推导中,要注意数学推导过程只是获得结论的必要手段,而不是目的。不要只注意繁杂的推导过程,而忽视了结论的使用条件及其物理意义。实际上对于物理化学的众多公式,只要记住几个基本定义和基本公式,其他一切公式均可由此导出(如热力学第一定律的数学表达式就是一个最基本的公式),而且在推导公式的过程中每一步所需增加的适用条件自然就产生了,最终所得的公式有什么限制条件也就很明确了,根本无须死记硬背。

3) 勤于思考,多做习题。在学习过程中,应注意各章节之间的联系,知道来龙去脉,把新学到的概念、公式与已掌握的知识联系起来。在每次听课前,复习前次课程的内容。只有通过前后联系,反复思考,才能逐步达到把所学的知识融会贯通。与此同时,要多做习题。习题是培养学生独立思考问题和解决问题的重要环节之一。通过解题可以加深对课程内容的理解。

4) 重视物理化学实验,物理化学是理论与实验并重的学科,理论的发展离不开实验的启示和检验。通过实验进一步培养学生解决实际问题的能力、分析问题和解决问题的能力以及独立工作的能力,进而巩固所学的理论知识,运用学过的理论和知识创造性地变革现实,努力去发现新的现象的新的规律。

* 第 1 章 气 体

本章介绍理想气体(ideal gases)状态方程及理想混合气体的行为,并在讨论实际气体及理想气体偏差的基础上,简单介绍实际气体状态方程、物质的临界参数及对应状态原理。

1.1 理 想 气 体

1.1.1 气体的基本实验定律(Basic experimental laws of gases)

在通常情况下,物质的聚集状态为气态、液态和固态,分别称为气体、液体和固体。其中气体是物理化学研究的重要物质对象之一,加之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。

从 17 世纪开始,波义耳(R. Boyle)、盖·吕萨克(J. Gay-Lussac)及阿伏加德罗(A. Avogadro)等著名物理学家,分别在不同的特定条件下测定了某些气体的物质的量 n 与它们的 p 、 V 、 T 性质间的相互关系,得出了对各种气体都普遍适用的三个基本实验定律。这三个实验定律是从低压范围内进行的实验中总结出来的,客观地反映了低压气体服从 p 、 V 、 T 的简单关系。

(1) 波义耳(R. Boyle)定律

在恒温条件下,一定量任何气体的体积 V 均与其压力 p 成反比。即

$$pV = \text{常数} \quad (n, T \text{ 恒定}) \quad (1-1)$$

(2) 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热力学温度 T 成正比。即

$$V/T = \text{常数} \quad (n, p \text{ 恒定}) \quad (1-2)$$

T 代表热力学温度,采用开尔文(Kelvin)温标,符号为 K 。热力学温度 T 与常用的摄氏温度 t (单位 $^{\circ}C$) 之间的换算关系是:

$$T/K = t/^{\circ}C + 273.15 \quad (1-3)$$

(3) 阿伏加德罗(A. 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。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(在 $101\,325\text{ Pa}$ 及 $0^{\circ}C$ 时 V_m 为 $0.022\,414\text{ m}^3$)。

1.1.2 理想气体及其状态方程(Ideal gases and equation of state)

按照气体分子运动论,理想气体的微观模型可表述为:

1) 气体是大量分子的集合体。相对于分子之间的距离以及整个容器的体积来说,气体分子本身的体积很小,可忽略不计,因此可将气体分子当作数学上的“点”来处理。

2) 气体分子不断地做无规则的热运动, 分子之间没有相互作用力。

3) 分子彼此之间以及分子与器壁之间的碰撞是完全弹性的。即碰撞时没有能量的损耗。

符合这样微观模型的气体就是理想气体。这样的微观模型, 不是随意设想的, 而是人们根据一定的实验事实提出来的。实验表明, 在低压(和较高温度) 下的实际气体接近于理想气体的行为, 而且压力愈低愈为接近。所以理想气体是实际气体在压力趋于零时的一种极限情况。

综合低压下总结出来的三个基本实验定律, 可得出理想气体 p 、 V 及 T 三个变量之间的关系为

$$pV = nRT \quad (1-4)$$

式中 n 表示气体的物质的量(单位摩尔)。 R 是一个常数, 称为通用气体常数, 简称气体常数。对于物质的量为 1 摩尔的气体, 若以 V_m 表示摩尔体积, 则

$$pV_m = RT \quad (1-5)$$

式(1-4) 和式(1-5) 叫做理想气体状态方程。理想气体状态方程所表示的关系非常简单, 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, 当压力在 1 MPa 以下时, 误差一般不大, 计算结果能满足工程计算的要求。

在不同的单位制中, 通用气体常数具有不同的数值。在国际单位制(SI) 中, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 用非 SI 单位表示时, $R = 1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $R = 0.08205 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

例 1-1 某厂氢气柜的容积为 $2.00 \times 10^3 \text{ m}^3$, 设计容许压力为 $5.00 \times 10^3 \text{ kPa}$ 。设 H_2 为理想气体, 问气柜在 298.15 K 时最多可容纳多少千克氢气?

解 由 $pV = nRT$ 可得

$$\begin{aligned} n &= pV/RT = \frac{5.00 \times 10^6 \text{ Pa} \times 2.00 \times 10^3 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} \\ &= 4.03 \times 10^6 \text{ mol} \end{aligned}$$

H_2 的摩尔质量

$$M = 2.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} m &= 4.03 \times 10^6 \text{ mol} \times 2.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.12 \times 10^3 \text{ kg} \end{aligned}$$

例 1-2 容器压缩机在稳态操作时吸入压力(入口压力) 为 0.1 MPa, $T = 303 \text{ K}$, 每分钟可吸入气体 50 m^3 。若排气压为 0.24 MPa, 出口温度 393 K。求每分钟送出空气体积为多少 m^3 。

解 稳态操作时, 单位时间内压缩机吸入与排出气体的质量相同, 即 $n_1 = n_2$, 根据式(1-4) 可得

$$\begin{aligned} \frac{p_1 V_1}{T_1} &= \frac{p_2 V_2}{T_2} \\ V_2 &= p_1 V_1 T_2 / T_1 p_2 \\ &= (0.1 \text{ MPa} \times 50 \text{ m}^3 \times 393 \text{ K}) / (303 \text{ K} \times 0.24 \text{ MPa}) \\ &= 27.02 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

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(Mixtures of gases)。假设混合气体中的每一组分均具有理想气体的性质, 这样的混合气体就称为理想气体混合物。人们通过实验得出两个严格适用于理想气体的定律——道尔顿(J. Dalton) 分压定律与阿马格(E. H. Amagat) 分体积定律。低压混合气体近似地服从这两个定律。下面分别讨论这两个定律。

1.2.1 道尔顿(Dalton) 分压定律

总结大量在较低压力下的气体实验结果, 1801 年道尔顿提出了分压定律。

设在一体积为 V 的容器内, 充有 1, 2, 3, ..., k 组分的理想气体混合物, 温度为 T , 各组分的物质的量分别为 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$, 混合气体的总压力为 p , 同温度同体积下各气体单独存在时的压力称为该气体的分压力, 以 p_B 表示。道尔顿分压定律表述为: 在气体混合物中, 混合气体的总压力等于各气体在同温度和同体积下单独存在时的压力之和。表示为:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_k = \sum_{B=1}^k p_B \tag{1-6}$$

各组分气体均服从理想气体状态方程

$$p_B V = n_B RT \tag{1-7}$$

于是就有 $p_B = \frac{n_B}{V}RT$, 将此式代入式(1-6), 则:

$$\begin{aligned} p &= \frac{n_1}{V}RT + \frac{n_2}{V}RT + \frac{n_3}{V}RT + \dots + \frac{n_k}{V}RT \\ &= (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k) \frac{RT}{V} \\ p &= \sum_{B=1}^k n_B \frac{RT}{V} \end{aligned} \tag{1-8}$$

式(1-6) 和式(1-8) 是道尔顿分压定律的数学表达式。

1.2.2 阿马格(Amagat) 分体积定律

阿马格分体积定律: 混合气体的总体积, 等于各气体在同温度, 同压力下单独存在时的体积(分体积) 之和。混合气体中第 B 种气体的分体积以 V_B 表示, 若共有 k 种气体混合。对于第 B 种气体, 即

$$V_B = \frac{n_B}{p}RT \tag{1-9}$$

混合气体的总体积

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_k = \sum_{B=1}^k V_B \tag{1-10}$$

式(1-10) 就是阿马格分体积定律的数学表达式。

将分压力的表达式(1-7) 与总压力的表达式(1-8) 相除, 得

$$p_B/p = n_B / \sum n_B$$

若用 $y_B = n_B / \sum n_B$ 来表示 B 气体与混合气体的物质的量分数(或摩尔分数), 则分压定律可写成

$$p_B = y_B p \quad (1-11)$$

如果将分体积的表达式(1-9)与总体积的表达式 $V = \sum n_B RT/p$ 相除, 得分体积定律的另一表达式

$$V_B = y_B V \quad (1-12)$$

式(1-11)和式(1-12)表明: 对于理想气体混合物, 任一组分的分压力与总压力之比以及分体积与总体积之比(常称体积分数), 都等于混合气体中该组分的物质的量分数。这是理想气体混合物所具有的简单性质。

分压定律与分体积定律数学表达式虽然相似, 应用条件却不相同, 前者是以 T 、 V 相同为条件, 而后者却要求各气体 p 、 T 相同。还应该注意, 用这两个定律作计算时, 计算分压必须用总体积, 计算分体积必须用总压力。

例 1-3 若有一空气样品, 组成(质量%)如下: N_2 75.47%, O_2 23.19%, Ar 1.29%, CO_2 0.05%。(1) 试用体积分数表示此空气的组成。(2) 计算 25 及 101.3 kPa 下, 此空气各组分气体的分压。设空气可看成理想气体的混合物。

解 (1) 体积分数即各气体的摩尔分数。为计算方便, 取 100 g 空气作为计算基准。在 100 g 空气中各组元气体的物质的量分别是:

$$\begin{aligned} n_{N_2} &= \frac{75.47}{28.01} = 2.694; & n_{O_2} &= \frac{23.19}{32.00} = 0.7247; \\ n_{Ar} &= \frac{1.29}{39.95} = 0.0323; & n_{CO_2} &= \frac{0.05}{44.01} = 0.0011 \end{aligned}$$

混合气体的总量 $n = \sum n_B = 3.452$ 。根据式 $y_B = n_B / \sum n_B$, 可求出各气体的体积分数为:

$$\begin{aligned} y_{N_2} &= \frac{2.694}{3.452} = 0.7804; & y_{O_2} &= \frac{0.7247}{3.452} = 0.2099; \\ y_{Ar} &= \frac{0.0323}{3.452} = 0.0094; & y_{CO_2} &= \frac{0.0011}{3.452} = 0.0003 \end{aligned}$$

(2) 根据式(1-11) $p_B = y_B p$, 各组分气体的分压为:

$$\begin{aligned} p_{N_2} &= y_{N_2} p = 0.7804 \times 101.3 \text{ kPa} = 79.05 \text{ kPa} \\ p_{O_2} &= y_{O_2} p = 0.2099 \times 101.3 \text{ kPa} = 21.26 \text{ kPa} \\ p_{Ar} &= y_{Ar} p = 0.0094 \times 101.3 \text{ kPa} = 0.9522 \text{ kPa} \\ p_{CO_2} &= y_{CO_2} p = 0.0003 \times 101.3 \text{ kPa} = 0.0304 \text{ kPa} \end{aligned}$$

1.3 实际气体的状态方程

1.3.1 实际气体(real gases)对理想气体的偏差

真实气体只是在低压和较高温度下近似地服从理想气体状态方程(equations of states)。

随着压力的增加以及温度的降低, 各种气体都发生对理想气体状态方程的显著偏差, 称之为实际气体与理想气体间的偏差。图 1-1 为一些实际气体在 273.15 K 下的 pV_m — p 等温线。可以看出, 理想气体的 pV_m — p 等温线应为一条水平线(图中的虚线), 而实际气体都偏离了这条水平线, 有些气体(如 O_2 与 CO_2) 在低压范围内 $pV_m < RT$, 也有些气体(如 H_2 、 N_2) 不论在低压或高压范围, 总是 $pV_m > RT$ 。当温度不同时, 实际气体的 pV_m — p 等温线也发生变化。一般说来在低温下, 曲线先随 p 值的增加而降低, 经一最低点后又逐渐增加。当温度足够高时, 曲线上的最低点消失, pV_m 值随压力增加而增大。每种气体都存在一个特定的温度 T_B , 称为波义耳 (Boyle) 温度, 在此温度时曲线正好与 $pV_m = RT$ 水平线相切, 因而气体的 pV_m 值在较大范围内 (几个大气压) 都符合或接近理想气体的值(如图 1-2 所示 T_3)。在温度大于 T_B 时, pV_m 值都大于 RT , 并随 p 增大而上升(如图 1-2 所示 T_4); 在温度低于 T_B 时, 则 pV_m 随 p 增大先降而后升, 出现最低点(如图 1-2 所示 T_1 和 T_2)。

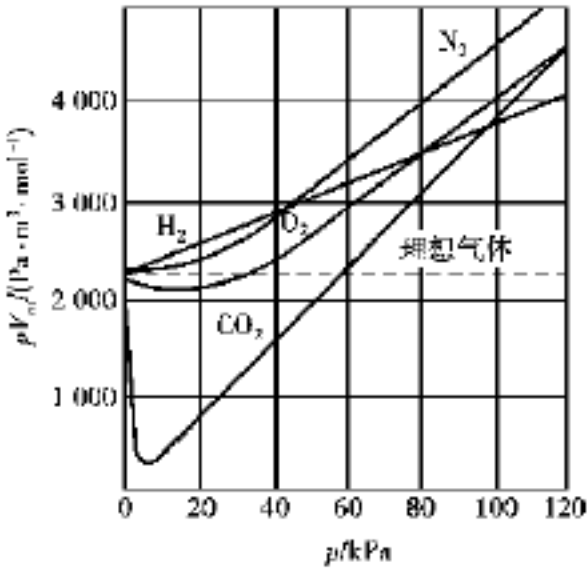


图 1-1 几种气体在 273.15 K 时的 pV_m — p 等温线

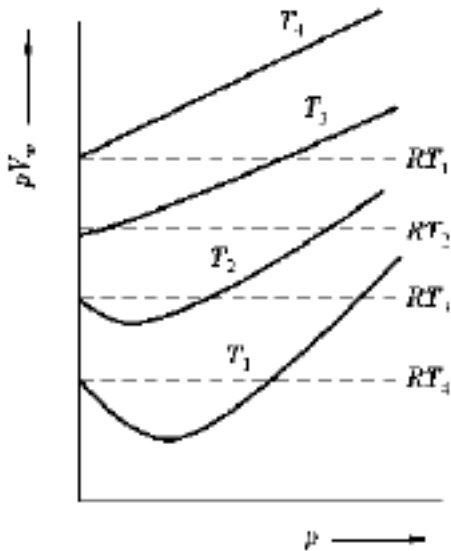


图 1-2 同一气体不同温度下的 pV_m — p 等温线

实际气体对理想气体的偏差可从实际气体具有分子间力及分子本身有体积加以解释。在低温低压范围内, 分子本身体积可以忽略, 分子间引力使气体在相同 T 、 p 下比理想气体有较小的体积, 所以 $pV_m < RT$, 当压力足够高, 分子足够靠近时, 分子本身的体积不能忽略, 使器壁附近的气体分子往返撞击器壁有更高的频率, 因此在相同 T 、 V_m 下比理想气体有较大的压力, 则出现 $pV_m > RT$ 的情况。所以, 对实际气体若仍然忽略分子的引力与体积是不行的, 而且不同气体必须考虑其各自具有的特性, 为了较准确地描述实际气体的性质, 人们根据实验结果, 提出了各种不同的实际气体的状态方程式。

1.3.2 范德华 (Van der Waals) 方程式

描述实际气体的状态方程式目前已提出数百种之多。这些状态方程式分为两类, 一类是纯经验公式; 另一类则是在考虑分子大小, 分子间作用力等因素的基础上提出的半经验式。其中最著名的是范德华方程式, 它对理想气体状态方程修正的思想比较直观, 初学者易于接受。方程式对中压气体有一定准确性, 因此介绍它。

实际气体与理想气体对比, 它存在两方面的问题, 首先, 实际气体分子的体积不可忽略, 其次不能忽略分子间的相互作用力, 1873 年 Van der Waals 针对理想气体状态方程式对实际气体

的偏差,引进了两个修正项。第一个修正项是对体积的修正项。由于实际气体分子的体积不可忽略,必然在整个容器中有一部分是气体分子本身占有的体积,它并不是每个分子能自由活动的空间,必须引入一个能反映分子本身体积的修正项 b 。1 mol 实际气体分子能够运动的空间应是 $(V_m - b)$,而不是 V_m ,但 b 并不是 1 mol 分子的实在体积,而是其 4 倍。 b 是气体的特性常数,是一个大于零的量。范德华引入的第二个修正项是对分子间引力的修正。由于分子之间的相互吸引力,必然使向器壁碰撞的分子受到一种内部的作用力,削弱了它对器壁的撞击力,亦就降低了气体的压力,将这种由于分子间引力所造成的压力的减小量称为内压力 $p_{内}$ 。 $p_{内}$ 与气体密度的平方成正比,因而与摩尔体积 (V_m) 的平方成反比,即

$$p_{内} = a / V_m^2$$

式中 a 是常数,故修正后的压力为 $(p + a / V_m)$, 式中 p 表示气体实际施加于器壁上的压力。
在理想气体公式中引入以上两个修正项,即得范德华方程式。对物质的量为 1 mol 的气体来说,其形式为

$$\left[p + \frac{a}{V_m^2} \right] (V_m - b) = RT \tag{1-13}$$

式中 a 、 b 是物质的特性常数,称为范德华常数,常见气体的范德华常数见表 1-1。

表 1-1 某些气体的范德华常数

物 质	H ₂	He	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	N ₂	CO ₂
$a / (Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2})$	0.024 7	0.003 46	0.228	0.423	0.553	0.141	0.364
$b / (10^{-3} m^3 \cdot mol^{-1})$	0.026 6	0.023 7	0.042 8	0.037 1	0.030 5	0.039 1	0.042 7

若气体物质的量为 n 时,体积应为 $V = nV_m$,则范德华方程应改写为

$$\left[p + \frac{n^2 a}{V^2} \right] (V - nb) = nRT \tag{1-14}$$

范德华方程式用来计算 T 或 p 还比较方便,若计算 V ,则需解三次方程式。一般来说,它比理想气体公式更接近实际气体的行为,但仍为一个近似公式,其准确程度随不同气体而异,也与测定参数 a 、 b 时的 p 、 V 、 T 条件有关。它的一个明显不足之处是没有考虑对温度的修正。事实是温度愈低,它与实验结果符合的程度愈低。通常范德华方程适用于中压范围,在高压下就不能令人满意。

1.3.3 维里(Virial) 方程

前已述及,实际气体对于理想气体的偏差,表现在其 pV_m 值在等温条件下还不等于常数而随压力的改变而变化。为了修正这个偏差,卡末林-昂尼斯(Kammerling-Onnes) 于 20 世纪初提出了以无穷级数表示的维里方程:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B_2'p + B_3'p^2 + B_4'p^3 + L \tag{1-15}$$

式中 B_2' 、 B_3' ... 分别称做第二、第三、...维里系数。维里方程也常表示为显容的形式:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \frac{B_4}{V_m^3} + L \tag{1-16}$$

式中 B_2 、 B_3 ... 也分别称做第二、第三、...维里系数。两种表达式中对应的维里系数有不同的数值和单位。各种实际气体的维里系数的值与气体性质有关。还随着气体温度而变化, 通常由实测的 pVT 数据拟合得出。表 1-2 列举 CF_4 在不同温度下的维里系数, 更高阶的修正项一般常可忽略, 相应的维里系数亦很少见。

表 1-2 CF_4 的第二、三、四维里系数

T/K	$B_2 / (m^3 \cdot mol^{-1})$	$B_3 / (m^6 \cdot mol^{-2})$	$B_4 \times 10^{-4} / (m^9 \cdot mol^{-3})$
273.15	- 111.00	7 100	0.5
373.15	- 43.54	4 490	6.4
423.15	- 24.40	3 980	9.7
573.15	- 10.10	3 660	12.8

维里方程是以纯经验公式提出的, 后来随着统计力学的发展, 维里方程已从理论上导出, 而且, 根据两个分子间及三个分子间的作用势推出了第二和第三维里系数的理论表达式。但对于大多数实际气体来说, 由于至今还缺乏有关分子间力的足够知识, 还无法得到维里系数的准确理论表达式。

当采用维里方程计算实际气体的 pVT 关系时, 一般只适用于 1 ~2 MPa 的压力范围, 还不能用于描述高压气体的 pVT 关系。

1.4 实际气体的液化与临界状态

任何物质都存在由气态到液态这一变化的可能性。在足够低的温度下, 恒温压缩气体达到一定压力时可使其液化(liquefaction)。

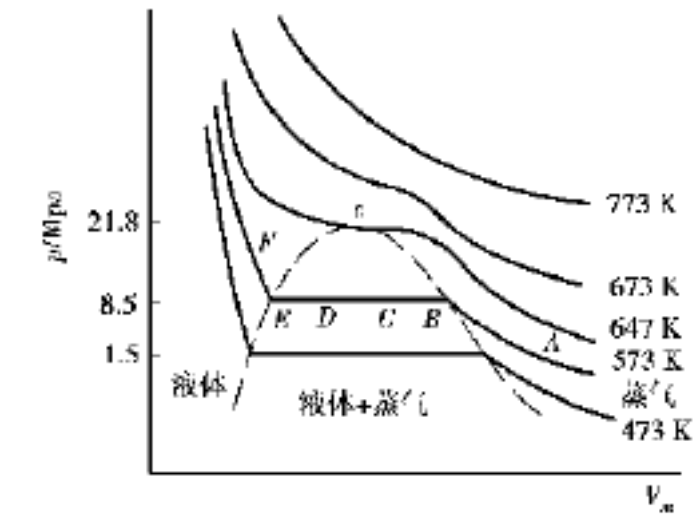


图 1-3 H_2O 的等温线

在温度较高时, 使气体液化就需要更大的压力。但若温度超过一定限度后, 无论施加多大的压力也不能使气体液化, 这个温度称为临界(critical) 温度, 以 T_c 表示。每一种实际气体都有一个特定的临界温度 T_c 。一定条件下实际气体的液化过程与存在着临界点的情况, 可以从实际数据绘制的 $p-V_m$ 图上清楚地表现出来。下面以 H_2O 为例进行讨论, 已知 H_2O 的临界温度 T_c 是 647.4 K。图 1-3 是实验测得的 H_2O 的 $p-V_m$ 图, 图上每条曲线(实线) 都是等温线, 即实际气体在一定温度下压力与摩尔体积之间的相互关系。实际气体的这类等温线不仅不同于理想气体的 $pV_m = \text{常数}$ 应显示的双曲线函数关系, 而且不同的气体因性质的不同也有所差异。但各种实际气体却都反映出图 1-3 所示的基本规律, 即 $p-V_m$ 等温线可以区分为 $T > T_c$ 、 $T < T_c$ 及 $T = T_c$ 三种类型。以水为例来讨论其在不同温度下的等温线。