

绪 论

§ 0.1 物理化学课程的内容

化学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、原子等构成的，所以，从微观上看，化学所研究的物质变化，实质上就是分子、原子间相互作用、相互结合方式及运动方式的变化。这些分子、原子相互作用及相对运动均具有一定的能量，故相互作用及运动方式的变化亦引起能量形式的变化，因而物质变化的化学现象常常伴随着热、电、光、声等物理现象。作为化学学科的一个分支，物理化学就是从化学现象与物理现象的联系去寻找化学变化规律的学科。物理化学要用物理的理论及实验方法来研究化学的一般理论问题。正是由于它所研究的是普遍适用于各个化学分支的理论问题，所以物理化学曾称为理论化学。

物理化学的主要理论支柱是热力学、统计力学和量子力学。热力学适用于宏观系统，量子力学适用于微观系统，统计力学则为二者的桥梁。原则上用统计力学方法能通过个别分子、原子的微观数据来推断或计算物质的宏观性质。

物质通常呈气、液或固三种聚集状态。物质的任一均匀状态均称为相。物理化学主要研究物质的相变化及化学变化，可统称为物理化学变化。

研究物质的相变化及化学变化，主要是研究变化的可能性和变化的速率这两个基本问题。所谓变化的可能性指的是一定条件下变化可能进行的方向，以及变化可能达到的限度。一定条件下物质变化的限度是该条件下的平衡状态，简称平衡态。物质总是向着平衡态的方向变化，达到平衡态就达到了变化的限度。所以研究可能性问题归根结底就是研究平衡问题。化学热力学的主要任务就是研究物质变化引起的能量转化及变化可能性问题，亦即平衡问题。

一定条件下有一定的平衡态，条件改变时平衡态也要改变。研究变化可能性，实际是研究条件改变前后平衡态之间变化的可能性。所以经典热力学研究的可能性问题并不涉及变化所需的时间，若想知道变化所需的时间，就必须再研究变化的速率，而化学反应的速率问题则属于化学动力学的研究范畴。

为了进一步揭示物质变化的内在原因，还需要从微观角度研究分子、原子结

构及微观粒子的运动规律，这就属于结构化学及量子化学问题。所以物理化学由化学热力学、化学动力学和结构化学三大部分组成。

由于气体是气、液、固三态中最简单的一种聚集状态，气态物质的变化在物质变化中最有典型意义，所以物理化学课程一般都由气态的学习开始，然后再学习化学热力学基础。后者包括热力学第一定律和第二定律两个基本定律。此外，还要学习热力学第三定律，以便为化学平衡的计算打下基础。随后再应用这些定律来具体地研究相平衡和化学平衡以解决相变化及化学变化的可能性问题。

物质的变化与能量形式的转化是同一事物的两个不同侧面。前面关于相平衡和化学平衡的研究中所涉及到的主要是化学能与热能间的转化。此外，化学能与电能及界面能之间的转化具有特殊的意义，所以本书单列电化学及界面现象两章来讨论这些问题。

自然界的物质常以高度分散的状态而广泛地存在于生产过程及日常生活之中，这种分散系统具有另外一些特殊的规律，这些规律将在胶体化学一章中介绍。

变化的速率问题是与变化可能性问题并列的重要内容。研究化学反应的速率，主要是研究浓度、温度、催化剂、光照射、扩散等因素对反应速率的影响。而要深入了解这些因素影响反应速率的本质，则须进一步研究反应机理及反应速率理论，这些重要问题都是化学动力学的研究范围。

为了学科体系的完整性，本课程还包括了量子力学基础和统计热力学的初步知识。通过这方面的学习，可学到沟通微观规律和宏观现象的统计力学方法，这些内容是深入研究化学热力学及化学动力学的重要基础。

§ 0.2 学习物理化学的要求及方法

如上所述，物理化学是一门研究物质性质及物质变化规律的基础理论课程，因此，凡是要促使物质发生变化以转变为具有优良性质的产品的众多专业，如化工、材料、轻工、冶金等都必须把物理化学课程的学习放在十分重要的地位。

为了学好物理化学课程，每位初学者都应该根据自己的经验摸索出一套适合本身特点的学习方法。下面所建议的方法可供读者学习时参考。

为了学好物理化学课程，首先要联系实际进行思考，并努力学会运用所学理论解释及解决实际问题。

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，学习时如能时刻都联系客观现象进行

思考、推理，则不但不会觉得玄虚，而且会感到生动有趣。这时如再运用所学理论解释客观现象，创造性地解决实际问题，就会对理论的实质产生更深一层的认识。此外，理论联系实际，还要联系一切物质都是由大量分子、原子构成的这一最基本的客观实际。物理化学所论述的所有规律，无非都是关于分子、原子相互作用及相对运动的规律，因而，初学者随时都应在头脑中保持有关分子、原子相互作用及相对运动的清晰而生动的图像。这对于物理化学理论的理解是十分有益的。

物理化学是一门逻辑推理性很强的学科，必须勤于思考，并且认真进行推理才有可能学好。例如，如何从热力学第一定律和第二定律经严密的推导而引出热力学能和熵这两个基本的状态函数？为何由热力学状态函数方法得出的结论在相应条件下是完全可靠的？要学好这类理论问题，不仅要仔细地阅读教材，更要亲自动笔进行认真的推导，才能深入领会其中奥妙，做到举一反三、融会贯通。初学者往往感到物理化学的公式繁多，应用条件复杂，难以掌握。但若经过自己推导就会发现，这众多的公式所依据的基本公式并不多，庞杂众多的公式只不过是少数基本公式在不同条件下的运用而已。理清理论体系的主次关系，就会有豁然开朗的感觉。

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。物理化学课程中的习题和实验是引导学生运用所学理论解决实际问题必不可少的手段。许多理论概念不经过独立运用是不可能掌握的。演算习题不可忙于对答案，做实验决不可停留于按现成的实验步骤“照方抓药”，而应开动脑筋，运用学过的理论知识创造性地变革现实，努力去发现新的现象和新的规律。为此，学生必须掌握物理化学的基本实验技能。

对于物理化学的某些原理，因其高度抽象和概括，初学者往往不易通过一次学习就能全部领会，要注意人们认识事物的渐进性，同一概念往往需要经过多次反复学习，才能一次比一次加深理解。

在学习中尤其要注意领会物理化学解决实际问题的科学方法。例如从实际中抽象出理想气体、卡诺循环、朗缪尔单分子层吸附等理想模型的方法，就是一种常用的科学方法。这些理想模型巧妙地排除了错综复杂的次要矛盾的干扰，突出了事物的主要矛盾，揭示了事物的本质，因而是最简单、最有代表意义的科学模型。有了理想模型就可先集中全力研究理想模型的规律，然后再进一步找出理想与实际的偏差，针对此偏差做一适当的修正，使对事物的认识前进一步，实际问题就可以逐渐解决。

§ 0.3 物理量的表示及运算

物理化学是一门严格定量的科学，它经常用定量的公式来描述物理量间的关系，于是物理量的正确表示及运算就构成了本课程的重要组成部分。因此，正确地掌握物理量的严格表示法及其运算规则乃是学好物理化学课程的必要条件，也是训练学生严肃的科学精神的基本要求。

1. 物理量的表示

物理量 A 是由其单位 $[A]$ 和以单位 $[A]$ 表示的量 A 的数值 $\{A\}$ 来表示的，即 $A = \{A\} \cdot [A]$ 。

量的符号通常是单个拉丁字母或希腊字母，有时带有下标或其它说明性标记。量的符号必须用斜体印刷^①，下标如为物理量也用斜体，但其它说明性标记则用正体，如压力符号 p ，密度的符号 ρ ，质量定容热容的符号 c_V ，相对原子质量的符号 A_r ，摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 等。

单位符号一般用小写字母，如果单位的名称来源于人名，则其第一字母用大写，并且都应当用正体印刷，如 $\text{m}, \text{s}, \text{S}, \text{Pa}, \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 等。

例如，某压力 $p = 101\,325 \text{ Pa}$ ， p 是物理量的符号， Pa 是压力的 SI 单位，101 325 是以 Pa 为单位时压力的数值。这一压力也可表示成 $p = 101.325 \text{ kPa}$ ， kPa 是压力的 SI 单位的倍数单位，101.325 则是以 kPa 为单位时压力的数值。

为了区别量本身和用特定单位表示的量的数值，尤其是在图、表中用特定单位表示量的数值，可用量与单位的比值 $A/[A] = \{A\}$ 表示。例如 $p/\text{Pa} = 101\,325$ 或 $p/\text{kPa} = 101.325$ 。

作图时，如果是用具体数据作量 y 与量 x 的 $y-x$ 图，纵、横坐标应分别为 $y/[y]$ 和 $x/[x]$ 。但如果只是示意表示 $y-x$ 的函数关系，为简便起见，本书中对纵、横坐标则只标注 y 及 x 。

2. 对数中的物理量

公式中若有物理量 A 的对数项 $\ln A$ 因

$$\ln A = \int d \ln A + C$$

^① pH 是例外，用正体。

而
$$d\ln A = \frac{dA}{A} = \frac{d(A/[A])}{A/[A]} = d\ln(A/[A])$$

可见 $\ln A$ 中的 A 实际上是 $A/[A]$ 的简化表示。因此, 对数中的物理量应先除以其单位后, 才能进行运算。为了简便起见, 本书中 A 的对数不记作 $\ln(A/[A])$, 只记作 $\ln A$ 。请读者注意。

例如第三章中的克劳修斯 - 克拉佩龙方程

$$d\ln p/dT = \Delta_{\text{vap}}H_m/RT^2$$

及其不定积分式

$$\ln p = -\Delta_{\text{vap}}H_m/RT + C$$

式中的 $\ln p$ 即为 $\ln(p/[p])$ 。

3. 量值计算

科学技术中的方程式可分为量方程式和数值方程式, 一般给出的均是量方程式。在计算时, 先列出量方程式, 再将数值和单位代入后进行运算。例如计算在 25°C , 100 kPa 下理想气体的摩尔体积 V_m 时, 用量方程式运算为

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{RT}{p} = \frac{8.315\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (273.15 + 25)\text{ K}}{100 \times 10^3\text{ Pa}} \\ &= 2.479 \times 10^{-2}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 24.79\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

如果用数值方程式运算, 则为

$$\begin{aligned} \frac{V_m}{\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}} &= \frac{(R/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \times (T/\text{K})}{p/\text{Pa}} = \frac{8.315 \times (273.15 + 25)}{100 \times 10^3} \\ &= 2.479 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

故

$$V_m = 2.479 \times 10^{-2}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 24.79\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

本书采用量方程式。对于复杂运算为了简便起见, 不列出每一个物理量的单位, 而直接给出最后单位, 即

$$V_m = \left\{ \frac{8.315 \times (273.15 + 25)}{100 \times 10^3} \right\} \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 24.79\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

或
$$V_m = \left\{ \frac{8.315 \times (273.15 + 25)}{100} \right\} \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 24.79\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

在图中因表示函数关系均是数值关系, 运算时即使用数值方程。例如应用克劳修斯 - 克拉佩龙方程

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \times \frac{1}{T} + C$$

作 $\ln(p/[p]) - 1/(T/[T])$ 图，由直线的斜率求摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$ 时，即应用数值方程

$$\ln \frac{p}{[\text{Pa}]} = - \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315} \times \frac{1}{T/\text{K}} + C$$

斜率以符号 m 表示

$$m = - \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315}$$

得

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = -8.315 \text{ } m \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

第一章 气体的 pVT 关系

物质的聚集状态一般可分为三种，即气体、液体和固体。气体与液体均可流动，统称为流体；液体和固体又统称为凝聚态。三种状态中，固体虽然结构较复杂，但粒子排布的规律性较强，对它的研究已有了较大的进展；液体的结构最复杂，人们对其认识还很不充分；气体则最为简单，最容易用分子模型进行研究，故对它的研究最多，也最为透彻。

无论物质处于哪一种聚集状态，都有许多宏观性质，如压力 p 、体积 V 、温度 T 、密度 ρ 、热力学能 U 等等。众多宏观性质中， p, V, T 三者是物理意义非常明确、又易于直接测量的基本性质。对于一定量的纯物质，只要 p, V, T 中任意两个量确定后，第三个量即随之确定，此时就说物质处于一定的状态。处于一定状态的物质，各种宏观性质都有确定的值和确定的关系^①。联系 p, V, T 之间关系的方程称为状态方程。状态方程的建立常成为研究物质其它性质的基础。

液体和固体两种凝聚态，其体积随压力和温度的变化均较小，即等温压缩率 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 和体膨胀系数 $\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 都较小，故在通常的物理化学计算中常忽略其体积随压力和温度的变化。与凝聚态相比，气体具有较大的等温压缩率 κ_T 和体膨胀系数 α_V ，在改变压力和温度时，体积变化较大。因此一般的物理化学中只讨论气体的状态方程。根据讨论的 p, T 范围及使用精度的要求，通常把气体分为理想气体和真实气体分别讨论。

§ 1.1 理想气体状态方程

1. 理想气体状态方程

从 17 世纪中期，人们开始研究低压下 ($p < 1 \text{ MPa}$) 气体的 pVT 关系。发现了三个对各种气体均适用的经验定律：

关于状态与性质的详细讨论见第二章。

(1) 波义尔(Boyle R)定律 在物质的量和温度恒定的条件下, 气体的体积与压力成反比, 即

$$pV = \text{常数} \quad (n, T \text{ 一定})$$

(2) 盖-吕萨克(Gay J-Lussac J)定律 在物质的量和压力恒定的条件下, 气体的体积与热力学温度成正比, 即

$$V/T = \text{常数} \quad (n, p \text{ 一定})$$

(3) 阿伏加德罗(Avogadro A)定律 在相同的温度、压力下, 1 mol 任何气体占有相同体积, 即

$$V/n = \text{常数} \quad (T, p \text{ 一定})$$

将上述三个经验定律相结合, 整理可得到如下的状态方程:

$$pV = nRT \quad (1.1.1a)$$

上式称为理想气体状态方程。式中 p 的单位为 $\text{Pa}^\text{①}$, 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, 经过实验测定其值为

$$R = 8.314\,510 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

因 $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ J}$ 故

$$R = 8.314\,510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在一般计算中, 可取 $R = 8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。因为摩尔体积 $V_m = V/n$, 气体的物质的量 n 又可表示为气体的质量 m 与它的摩尔质量 M 之比: $n = m/M$, 所以理想气体状态方程又常采用以下两种形式:

$$pV_m = RT \quad (1.1.1b)$$

$$pV = (m/M)RT \quad (1.1.1c)$$

而密度 $\rho = m/V$ 故通过式(1.1.1a, b, c)可进行气体 p, V, T, n, m, M, ρ 之间的有关计算。

例 1.1.1 用管道输送天然气, 当输送压力为 200 kPa, 温度为 25 °C 时, 管道内天然气的密度为多少? 假设天然气可看做是纯的甲烷。

解: 因甲烷的摩尔质量 $M = 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由式(1.1.1c)可得:

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

① 过去压力单位常用 atm(大气压)及 mmHg(毫米汞柱)。1 atm = 760 mmHg = 101.325 kPa。

$$\begin{aligned}
 &= \frac{200 \text{ Pa} \times 10^3 \times 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (25 + 273.15) \text{ K}} \\
 &= 1.294 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}
 \end{aligned}$$

2. 理想气体模型

(1) 分子间力 无论以何种状态存在的物质，其内部的分子之间都存在着相互作用。相互作用包括分子之间的相互吸引与相互排斥。按照兰纳德 - 琼斯 (Lennard - Jones) 的理论，两个分子间的排斥作用与距离 r 的 12 次方成反比，而吸引作用与距离 r 的 6 次方成反比。以 E 代表两分子间总的相互作用势能，则可表示如下：

$$E = E_{\text{吸引}} + E_{\text{排斥}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1.1.2)$$

式中 A, B 分别为吸引和排斥常数，其值与物质的分子结构有关。将式 (1.1.2) 以图的形式表示，即为著名的兰纳德 - 琼斯势能曲线，如图 1.1.1 所示。由图可知，当两个分子相距较远时，它们之间几乎没有相互作用。随着 r 的减小，开始分子间表现为相互吸引作用，当 $r = r_0$ 时，吸引作用达到最大。分子进一步靠近时，则排斥作用很快上升为主导作用。

气体分子之间的距离较大，故分子间的相互作用较小；液体和固体的存在，正是分子间有相互吸引作用的证明；而液体、固体的难于压缩，又证明了分子间在近距离时表现出的排斥作用。

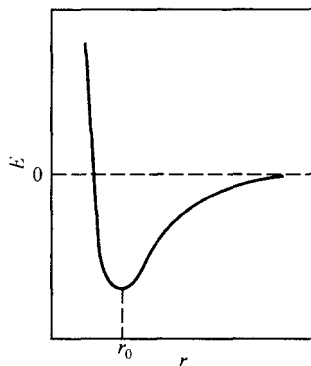


图 1.1.1 兰纳德 - 琼斯势能曲线

(2) 理想气体模型 理想气体状态方程是由研究低压下气体的行为导出的。但各气体在适用理想气体状态方程时多少有些偏差；压力越低，偏差越小，在极低压力下理想气体状态方程可较准确地描述气体的行为。极低的压力意味着分子之间的距离非常大，由图 1.1.1 可知，此时分子之间的相互作用非常小；又意味着分子本身所占的体积与此时气体所具有的非常大的体积相比可忽略不计，因而分子可近似被看做是没有体积的质点。于是从极低压力下气体的行为出发，抽象提出理想气体的概念。理想气体在微观上具有以下两个特征：

分子之间无相互作用力；

分子本身不占有体积。

理想气体可以看做是真实气体在压力趋于零时的极限情况。严格说来，只

有符合理想气体模型的气体才能在任何温度和压力下均服从理想气体状态方程，因此把在任何温度、压力下均服从理想气体状态方程的气体称为理想气体。然而，实际上绝对的理想气体是不存在的，它只是一种假想的气体。但是把较低压力下的气体作为理想气体处理，把理想气体状态方程用作低压气体近似服从的、最简单的 pVT 关系，却具有重要的实际意义。至于在多大压力范围可以使用 $pV = nRT$ 来计算各种真实气体的 pVT 关系，尚无明确的界限。因为这不仅与气体的种类和性质有关，还取决于对计算结果所要求的精度。通常，在低于几千个千帕的压力下，理想气体状态方程往往能满足一般的工程计算需要。此外，易液化的气体如水蒸气、氨气、二氧化碳气等适用的压力范围要窄些；而难液化的气体如氦气、氢气、氮气、氧气等所适用的压力范围相对较宽。

3. 摩尔气体常数

理想气体状态方程中的摩尔气体常数 R 的准确数值，是通过实验测定出来的。因真实气体只有在压力趋于零时才严格服从理想气体状态方程，所以原则上应测量一定量的气体在压力趋于零时的 p, V, T 数据，代入理想气体状态方程，算出 R 的数值。但在压力趋于零时，数据不易测准，所以 R 值的确定，实际是采用外推法来进行的。首先测量某些真实气体在一定温度 T 下于不同压力 p 时的摩尔体积 V_m ，然后将 pV_m 对 p 作图，外推到 $p \rightarrow 0$ 处，求出所对应的 pV_m 值，进而计算 R 值。图 1.1.2

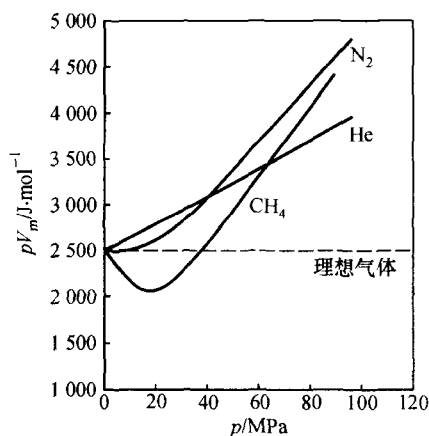


图 1.1.2 300K 下 N_2, He, CH_4 的 $pV_m - p$ 等温线

表示了一些气体在 300 K 下的 $pV_m - p$ 图。按照波义尔定律，理想气体 pV_m 应不随 p 而变化，如图中虚线所示。而真实气体在不同 p 下，却有着不同的 pV_m 值。不过不同的真实气体尽管 $pV_m - p$ 等温线的形状不同，但在 $p \rightarrow 0$ 时， pV_m 却趋于一共同值：2494.35 $J \cdot mol^{-1}$ ，所以由此可得：

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} (pV_m)_T / T = 2494.35 J \cdot mol^{-1} / 300 K \\ = 8.3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

在其它温度条件下进行类似的测定，所得 R 值完全相同。这一事实表明：在压力趋于零的极限条件下，各种气体的 pVT 行为均服从 $pV_m = RT$ 的定量关系，

R 是一个对各种气体都适用的常数。因理想气体是分子间没有相互作用力、分子本身又没有体积的气体，所以将一种气体分子换成另一种气体分子将不影响气体的 pVT 关系，故理想气体状态方程及气体常数 R 可适用于压力趋于零时的各种气体是必然的结论。

§ 1.2 理想气体混合物

将几种不同的纯理想气体混合在一起，即形成了理想气体混合物。本节讨论理想气体混合物的 pVT 关系。

1. 混合物的组成

混合物比纯物质多了组成变量。组成有多种表示法，这里先介绍其中的 3 种。

(1) 摩尔分数 x 或 y 物质 B 的摩尔分数定义为

$$x_B(\text{或 } y_B) \stackrel{\text{def}}{=} n_B / \sum_A n_A \quad (1.2.1)$$

即物质 B 的摩尔分数等于 B 的物质的量与混合物的总的物质的量之比，其量纲为一。显然 $\sum_B x_B = 1$ 或 $\sum_B y_B = 1$ 。本书对气体混合物的摩尔分数用 y 表示，对液体混合物的摩尔分数用 x 表示，以便区分。

(2) 质量分数 w_B 物质 B 的质量分数定义为

$$w_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B / \sum_A m_A \quad (1.2.2)$$

即物质 B 的质量分数等于 B 的质量与混合物的总质量之比，其量纲为一。显然 $\sum_B w_B = 1$ 。

(3) 体积分数 φ_B 物质 B 的体积分数定义为

$$\varphi_B \stackrel{\text{def}}{=} x_B V_{m,B}^* / \left(\sum_A x_A V_{m,A}^* \right) \quad (1.2.3)$$

式中 $V_{m,A}^*$ 表示在一定温度、压力下纯物质 A 的摩尔体积。故物质 B 的体积分数等于混合前纯 B 的体积与混合前各纯组分体积总和之比，其量纲为一， $\sum \varphi_B = 1$ 。

2. 理想气体状态方程对理想气体混合物的应用

如前所述，由于理想气体的分子之间没有相互作用，分子本身又没有体积，

故理想气体的 pVT 性质与气体的种类无关，一种理想气体的部分分子被另一种理想气体的分子所置换，形成理想气体混合物后，理想气体的 pVT 性质并不改变，只是 $pV = nRT$ 中的 n 此时代表的是混合物中总的物质的量，所以理想气体混合物的状态方程为

$$pV = nRT = \left(\sum_B n_B \right) RT \quad (1.2.4a)$$

及

$$pV = \frac{m}{M_{\text{mix}}} RT \quad (1.2.4b)$$

式中 n_B 为混合物中某种气体的物质的量， m 为混合物的总质量， M_{mix} 为混合物的摩尔质量。注意式中的 p, V 为混合物的总压及总体积。

混合物的摩尔质量定义为

$$M_{\text{mix}} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_B y_B M_B \quad (1.2.5)$$

式中 M_B 为混合物中某一组分 B 的摩尔质量。混合物的摩尔质量等于混合物中各物质的摩尔质量与其摩尔分数的乘积之和。

因混合物中任一物质 B 的质量 $m_B = n_B M_B$ ，而 $n_B = y_B n$ ，所以混合物的总质量 m 与 M_{mix} 有如下关系：

$$m = \sum_B m_B = \sum_B n_B M_B = n \sum_B y_B M_B = n M_{\text{mix}}$$

因此

$$M_{\text{mix}} = m/n = \sum_B m_B / \sum_B n_B \quad (1.2.6)$$

即混合物的摩尔质量又等于混合物的总质量除以混合物的总的物质的量。

式(1.2.5)和式(1.2.6)都可以用来计算混合物的摩尔质量 M_{mix} 。

3. 道尔顿定律

对于混合气体，无论是理想的还是非理想的，都可用分压力的概念来描述其中某一种气体所产生的压力，或者说某一种气体对总压力的贡献。分压力的数学定义为

$$p_B \stackrel{\text{def}}{=} y_B p \quad (1.2.7)$$

即混合气体中某一组分 B 的分压 p_B 等于它的摩尔分数 y_B 与总压 p 的乘积。

因为混合气体中各种气体的摩尔分数之和 $\sum y_B = 1$ ，所以各种气体的分压之和即等于总压：

$$p = \sum_B p_B \quad (1.2.8)$$

式 (1.2.7) 及式 (1.2.8) 对所有混合气体都适用, 即使是高压下远离理想状态的气体混合物也同样适用。

对于理想气体混合物, 已有式 (1.2.4): $pV = \left(\sum_B n_B \right) RT$, 将 $y_B = n_B / \sum_B n_B$ 以及分压的定义式 (1.2.7) 代入, 可得

$$p_B = n_B RT / V \quad (1.2.9)$$

即理想气体混合物中某一组分 B 的分压等于该组分单独存在于混合气体的温度 T 及总体积 V 的条件下所具有的压力。而混合气体的总压即等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生压力的总和。这即为道尔顿定律, 它是道尔顿 (Dalton) 于 1810 年发现的, 亦称为道尔顿分压定律或分压定律。显然, 道尔顿定律从原则上讲只适用于理想气体混合物, 不过对于低压下的真实气体混合物也可以近似适用。式 (1.2.9) 常用来近似计算低压下真实气体混合物中某一组分的分压。

由于真实气体的分子之间是有相互作用的, 且在混合气体中的相互作用不同于在纯气体中的, 所以在压力相对较高时, 这种差别不可忽略, 此时混合物中某气体的分压将不等于它单独存在时的压力, 故分压定律和式 (1.2.9) 都不再适用。

例 1.2.1 今有 300 K, 104.365 kPa 的湿烃类混合气体 (含水蒸气的烃类混合气体), 其中水蒸气的分压为 3.167 kPa。现欲得到除去水蒸气的 1 kmol 干烃类混合气体, 试求:

(1) 应从湿烃混合气体中除去水蒸气的物质的量;

(2) 所需湿烃类混合气体的初始体积。

解: (1) 设湿烃类混合气体中烃类混合气 (A) 和水蒸气 (B) 的分压分别为 p_A, p_B 。 $p_B = 3.167$ kPa, $p_A = p - p_B = 101.198$ kPa。由公式 $p_B = y_B p = \frac{n_B}{\sum n_B} p$, 可得

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{p_B}{p_A}$$

其中 n_A, n_B 分别为同样温度、体积中烃类混合气体和水蒸气的物质的量。现 $n_A = 1$ kmol 故得

$$n_B = \frac{p_B}{p_A} n_A = \frac{3.167}{101.198} \times 1000 \text{ mol} = 31.30 \text{ mol}$$

(2) 所求初始体积为 V

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{n_A RT}{p_A} = \frac{n_B RT}{p_B} = \frac{31.30 \text{ mol} \times 8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{3.167 \times 10^3 \text{ Pa}} = 24.65 \text{ m}^3$$

4. 阿马加定律

对理想气体混合物, 除有道尔顿分压定律外, 还有与之相应的阿马加

(Amagat) 分体积定律。该定律为：理想气体混合物的总体积 V 为各组分分体积 V_B^* 之和。其数学表达式为

$$V = \sum_B V_B^* \quad (1.2.10)$$

由理想气体混合物的状态方程 (1.2.4a) 很容易证明阿马加定律：

$$V = nRT/p = \left(\sum_B n_B \right) RT/p = \sum_B \left(\frac{n_B RT}{p} \right) = \sum_B V_B^*$$

其中
$$V_B^* = n_B RT/p \quad (1.2.11)$$

式(1.2.11)表明理想气体混合物中物质 B 的分体积 V_B^* 等于纯气体 B 在混合物的温度及总压条件下所占有的体积。阿马加定律表明理想气体混合物的体积具有加和性，在相同温度、压力下，混合后的总体积等于混合前各组分的体积之和。

将式(1.2.11)及式(1.2.9)与式(1.2.4a)和式(1.2.1)相结合可有：

$$y_B = V_B^*/V = p_B/p \quad (1.2.12)$$

即理想气体混合物中某一组分 B 的分体积与总体积之比或分压与总压之比等于该组分的摩尔分数 y_B 。

阿马加定律是 19 世纪阿马加在研究低压混合气体时发现的。从原则上讲，它只适用于理想气体混合物，但对低压下的真实混合气体也近似适用。式(1.2.11)常用来计算低压下真实气体混合物中某一组分的分体积。高压下，混合前后气体的体积一般将发生变化，阿马加定律不再适用。这时需引入偏摩尔体积的概念进行加和计算，详见第四章。

§ 1.3 气体的液化及临界参数

1. 液体的饱和蒸气压

理想气体分子间没有相互作用力，所以在任何温度、压力下都不可能使其液化。而真实气体则不同，其分子间相互作用力随分子间距离的变化情况如前面图 1.1.1 中兰纳德 - 琼斯曲线所示。降低温度和增加压力都可使气体的摩尔体积减小，即分子间距离减小，这使得分子间引力增加，最终导致气体变成液体。

在一个密封容器中，当温度一定时，某一物质的气体和液体可达成一种动态平衡，即单位时间内由气体分子变为液体分子的数目与由液体分子变为气体分

子的数目相同，宏观上说即气体的凝结速度与液体的蒸发速度相同。我们把这种状态称为气液平衡。处于气液平衡时的气体称为饱和蒸气，液体称为饱和液体。在一定温度下，与液体成平衡的饱和蒸气所具有的压力称为饱和蒸气压。

表 1.3.1 列出了水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压。由表可知，不同物质在同一温度下可具有不同的饱和蒸气压，所以饱和蒸气压首先是由物质的本性所决定的。而对于任一种物质来说，不同温度下具有不同的饱和蒸气压，所以饱和蒸气压是温度的函数。由表 1.3.1 可以看出，饱和蒸气压是随温度的升高而急速增大的。当液体饱和蒸气压与外界压力相等时，液体沸腾，此时相应的温度称为液体的沸点。习惯将 101.325 kPa 外压下的沸点称为正常沸点。如水的正常沸点为 100℃ 乙醇的正常沸点为 78.4℃，苯的正常沸点为 80.1℃。在 101.325 kPa 的压力下，如果将水从 20 加热，随温度上升，水的饱和蒸气压会不断上升，当加热到 100℃ 时，水的饱和蒸气压达到 101.325 kPa 这时不仅液体表面的水分子可以汽化，液体内部的水分子也可以汽化产生气泡，所以液体在沸点时沸腾。在高原地带，外界的大气压较低，故水的沸点较低。而在压力高于 101.325 kPa 下加热水（如在高压容器中），水的沸点又会相应升高。

表 1.3.1 水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压

水		乙醇		苯	
$t/^\circ\text{C}$	p^*/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p^*/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p^*/kPa
20	2.338	20	5.671	20	9.9712
40	7.376	40	17.395	40	24.411
60	19.916	60	46.008	60	51.993
80	47.343	78.4	101.325	80.1	101.325
100	101.325	100	222.48	100	181.44
120	198.54	120	422.35	120	308.11

在一定温度下，在某一气液共存的系统中，如果蒸气的压力小于其饱和蒸气压，液体将蒸发变为气体，直至蒸气压力增至该温度下的饱和蒸气压，达到气液平衡为止。反之，如果蒸气的压力大于饱和蒸气压，则蒸气将部分凝结为液体，直至蒸气的压力降至该温度下的饱和蒸气压，达到气液平衡为止。只要压力不太高，有其它不溶于液体的惰性气体存在时液体的蒸发和气体的凝结也是如此。水在 20 时的饱和蒸气压为 2.338 kPa，在大气环境中尽管有其它气体存在，只要大气中水的分压小于 2.338 kPa，液体水就会蒸发成水蒸气。反之，如果大气中水蒸气的分压大于同温度下水的饱和蒸气压，水蒸气就会凝结成液体水。秋夜温度降低，使大气中水蒸气的分压大于饱和蒸气压，于是结出露珠。我们把大气中水蒸气的压力达到其饱和蒸气压时的情况，称为相对湿度为 100%。北方冬季的相对湿度一般在 30% 左右，液体水很容易蒸发为水蒸气；而夏季的相对

湿度最高时可达到约 90%，几近于饱和蒸气压，这时液体水不再容易变为水蒸气。这就是为什么人们在冬季感觉气候干燥，夏季感觉天气闷热的原因。

和液体类似，固体也存在饱和蒸气压。固体升华成蒸气，蒸气凝华成固体的现象，与液气之间的蒸发、凝结现象是类似的，这里就不再介绍了。

2. 临界参数

液体的饱和蒸气压随温度的升高而增大，因而温度越高，使气体液化所需的压力也越大。实验证明，每种液体都存在有一个特殊的温度，在该温度以上，无论加多大压力，都不可能使气体液化。我们把这个温度称为临界温度，以 T_c 或 t_c 表示。所以临界温度是使气体能够液化所允许的最高温度。

很显然，在临界温度以上，由于不再有液体存在，如以饱和蒸气压对温度作图，曲线将终止于临界温度。我们将临界温度 T_c 时的饱和蒸气压称为临界压力以 p_c 表示。所以临界压力是在临界温度下使气体液化所需要的最低压力。在临界温度和临界压力下，物质的摩尔体积称为临界摩尔体积，以 $V_{m,c}$ 表示。临界温度，临界压力下的状态称为临界状态。

$T_c, p_c, V_{m,c}$ 统称为物质的临界参数，是物质的特性参数，某些纯物质的临界参数列于附录六中。

3. 真实气体的 $p - V_m$ 图及气体的液化

一定条件下真实气体的液化过程以及存在着临界点的情况，可以从根据实验数据绘制的 $p - V_m$ 图上清楚地看出来。图 1.3.1 是纯气体 $p - V_m$ 一般规律的示意图。图上每条曲线都是等温线，即真实气体在一定温度下摩尔体积随压力的变化情形。不同的物质因性质不同， $p - V_m$ 图会有所差异，但图 1.3.1 所示的基本规律对各种气体都是相同的。 $p - V_m$ 等温线一般可以划分为 $T > T_c$ 、 $T < T_c$ 及 $T = T_c$ 三种类型。

(1) $T < T_c$ 时以 T_1 等温线为例，其中 $g'_1 g_1$ 段表示气体的摩尔体积随压力的增加而减小的情形。当压力增加到状态点 g_1 时，气体为饱和蒸气，压力为饱和蒸气压，体积为饱和蒸气的摩尔体积 $V_m(g)$ 。恒温继续压缩。气体开始并不断液化，产生状态点为 l_1 的饱和液体，

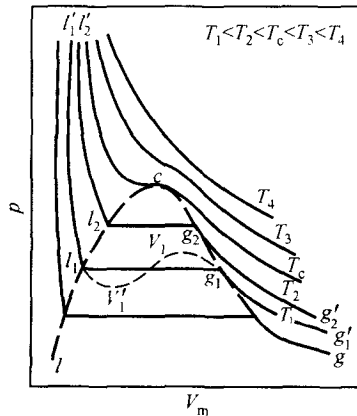


图 1.3.1 真实气体 $p - V_m$ 等温线示意图

其摩尔体积为 $V_m(l)$ 。由于温度一定时，液体的饱和蒸气压一定，故只要有气相存在，压力则维持在饱和蒸气压值不变。 l_1g_1 水平线段表示气 - 液两相共存时的情况。这时的摩尔体积是气 - 液两相共存时的摩尔体积。若气相、液相的物质的量分别为 $n(g), n(l)$ 总物质的量为 $n = n(g) + n(l)$ 则

$$V_m = \frac{n(g) V_m(g)}{n} + \frac{n(l) V_m(l)}{n}$$

随着气体不断变为液体，摩尔体积不断减小，当达到状态点 l_1 时，气体全部液化，均变为饱和液体，摩尔体积为饱和液体的摩尔体积 $V_m(l)$ 。再继续加压则为液体的恒温压缩，由于液体的可压缩性很小，所以液体的压缩曲线 $l_1l'_1$ 很陡。

(2) $T = T_c$ 时的情形。温度升高，例如 T_2 等温线形状与 T_1 等温线相似，只是气 - 液共存的水平线段较 T_1 线段缩短，这是由于温度升高饱和蒸气压增大，饱和气体的摩尔体积减小，而饱和液体的摩尔体积增大，造成气、液两相的摩尔体积之差减小。随温度升高，水平线段越来越短，直至达到 $T = T_c$ 时水平线段缩为一点，成为一个拐点 c 。 c 点即是临界点，它所对应的温度、压力、摩尔体积就是 $T_c, p_c, V_{m,c}$ 。此时气、液两相的摩尔体积及其它性质完全相同，因而界面消失，气态和液态已经不能区分。这就是临界状态。 $T = T_c$ 等温线在临界点处数学上有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_T = 0$$

这个特征在以后讨论真实气体状态方程时将会用到。

(3) $T > T_c$ 时，以 T_4 曲线为例，此时气体无论加多大压力也不能变为液体，等温线为一条光滑曲线。

由以上讨论可知，图 1.3.1 中 lcg 虚线所包含的区域为气 - 液两相共存区^①， lcg 曲线以外为单相区。既然在临界点气液已不可区分，在单相区内气态液态是连续的，并不存在着气相区与液相区的分界线。只能说 lcg 曲线外左下方为液态， cg 曲线右方为气态。

温度压力略高于临界点的状态，称为超临界流体。超临界流体密度很大，具有溶解性能。在恒温变压或恒压变温时，体积变化很大，改变了溶解性能，故可用于提取某些物质，这种技术称为超临界萃取。

① lcg 共存区以内的 S 型虚线所代表的意义将在下节叙述。