

物理化学(环境类)

肖衍繁 编著



前 言

环境问题是当前世界上人类面临生存和发展的几个重要问题之一。环境问题包括有：人口问题、资源问题、生态破坏以及环境污染等，而环境污染作为全球性的重要环境问题是人类目前控制和治理的重点。

环境污染大多直接或间接与化学品污染有关，所以环境污染治理重点就是要探索缓解或消除化学污染物已造成的影响，或开发防止化学污染物污染环境的方法和途径。为此，人们将化学、化学工程和环境工程密切结合，以化学科学的理论和方法为基础，以化学污染物在环境中所引起环境问题作为研究对象，开发出高效而又经济的污染控制技术，同时从化学角度设计合理的生产工艺，为发展清洁生产工业提供科学依据。由此可见，化学与化学工程对目前人类解决面临的各种环境污染问题具有非常重要的地位。作为化学反应的理论基础——物理化学，在环境工程中的重要性就不言而喻。

本书以肖衍繁、李文斌所编《物理化学》一书为基础，结合环境工程所需要的物理化学知识，对原书内容进行适当增减和改写。首先将原书第 猿章一部分与第 缘章一部分合并组成第 源章多组分系统热力学，以便于化学平衡一章的讲授。所增加的内容有：第 员章中增加了超临界流体，第 缘章增加了在液态混合物或溶液中的化学反应标准平衡常数表示及计算，还增加了生化反应的标准态及标准平衡常数的表示；第 愿章增加了固体在溶液中的吸附；第 忽章增加了酶催化反应动力学；第 员章胶体化学部分增加了气溶胶、悬浮液和泡沫等。

本书除了作为环境工程专业用的物理化学教材外，还可用于农林、医药等专业。

编写本书时，曾参考众多的有关书籍，在此表示由衷的谢意。限于编者知识水平，书中内容的选取和不当之处在所难免，请专家和读者批评指正。

本书的配套教材有李文斌所编的《物理化学习题解析》(天津大学出版社)一书。

编者
圆园年 圆月

目摇摇录

第 员章 流体的性质	(员)
摇摇摇摇理想气体的状态方程	(员)
摇摇摇摇道尔顿定律和阿马格定律	(圆)
摇摇摇摇真实气体状态方程	(缘)
摇摇摇摇液体饱和蒸气压和物质的临界状态	(苑)
摇摇摇摇超临界流体	(员)
摇摇本章基本要求	(员)
摇摇概念题	(员)
摇摇习题	(员)
第 圆章 热力学第一定律	(员)
摇摇摇摇热力学基本概念与术语	(员)
摇摇摇摇热力学第一定律	(圆)
摇摇摇摇恒容热、恒压热与焓	(圆)
摇摇摇摇热容	(圆)
摇摇摇摇相变焓	(圆)
摇摇摇摇标准摩尔反应焓	(圆)
摇摇摇摇化学反应标准摩尔反应焓的计算	(圆)
摇摇摇摇可逆过程与可逆体积功的计算	(猿)
摇摇本章基本要求	(源)
摇摇概念题	(源)
摇摇习题	(源)
第 猿章 热力学第二定律	(源)
摇摇摇摇自发过程与热力学第二定律	(源)
摇摇摇摇卡诺循环	(源)
摇摇摇摇熵和熵增原理	(缘)
摇摇摇摇熵变的计算	(缘)
摇摇摇摇热力学第三定律与化学反应熵变的计算	(缘)
摇摇摇摇亥姆霍兹函数及吉布斯函数	(远)
摇摇摇摇热力学基本方程及麦克斯韦关系式	(远)
摇摇本章基本要求	(远)
摇摇概念题	(远)
摇摇习题	(苑)
第 源章 多组分系统热力学	(苑)

摇 异 原 瑶 基本概念	(苑原)
摇 异 原 瑶 偏摩尔量及化学势	(苑缘)
摇 异 原 瑶 气体化学势的表达式	(苑怨)
摇 异 原 瑶 拉乌尔定律和亨利定律	(愿园)
摇 异 原 瑶 理想液态混合物	(愿员)
摇 异 原 瑶 理想稀溶液中溶剂与溶质的化学势	(愿原)
摇 异 原 瑶 化学势在稀溶液中的应用	(愿远)
摇 异 原 瑶 真实液态混合物与真实溶液的化学势	(愿怨)
摇 本章基本要求	(怨员)
摇 概念题	(怨圆)
摇 习题	(怨猿)
第 缘 章 摇 化学平衡	(怨苑)
摇 异 缘 瑶 化学反应的平衡条件	(怨苑)
摇 异 缘 瑶 化学反应的标准平衡常数	(怨愿)
摇 异 缘 瑶 标准平衡常数的测定与平衡组成的计算	(员园)
摇 异 缘 瑶 化学反应等温方程	(员园猿)
摇 异 缘 瑶 标准平衡常数的求取	(员园缘)
摇 异 缘 瑶 标准平衡常数与温度的关系	(员园怨)
摇 异 缘 瑶 其他因素对化学平衡的影响	(员员)
摇 本章基本要求	(员员原)
摇 概念题	(员员缘)
摇 习题	(员员愿)
第 远 章 摇 相平衡	(员圆)
摇 异 远 瑶 相律	(员圆)
摇 异 远 瑶 单组分系统相平衡	(员圆原)
摇 异 远 瑶 二组分理想液态混合物的气、液平衡相图	(员圆四)
摇 异 远 瑶 二组分真实液态混合物的气、液平衡相图	(员圆怨)
摇 异 远 瑶 二组分液态部分互溶系统的液、液平衡相图	(员三)
摇 异 远 瑶 液相完全不互溶系统的气、液平衡相图	(员三猿)
摇 异 远 瑶 凝聚系统相图	(员三猿)
摇 本章基本要求	(员三怨)
摇 概念题	(员三怨)
摇 习题	(员四)
第 苑 章 摇 电化学	(员缘)
(一) 电解质溶液	(员缘)
摇 异 苑 瑶 电解质溶液的导电机理与法拉第定律	(员缘)
摇 异 苑 瑶 离子的迁移数与电迁移率	(员四)
摇 异 苑 瑶 电导率和摩尔电导率	(员愿)

摇第11章摇离子独立运动定律和离子的摩尔电导率	(员员)
摇第12章摇电导测定的应用	(员圆)
摇第13章摇电解质离子的平均活度与平均活度系数	(员猿)
(二)原电池	(员缘)
摇第14章摇可逆原电池	(员缘)
摇第15章摇电极的种类	(员苑)
摇第16章摇原电池电动势的计算	(员愿)
摇第17章摇原电池热力学	(员怨)
(三)极化作用	(员园)
摇第18章摇分解电压	(员园)
摇第19章摇极化作用	(员愿)
摇第20章摇膜电势与离子选择电极	(员园)
摇本章基本要求	(员园)
摇概念题	(员员)
摇习题	(员猿)
第 愿章摇界面现象	(员愿)
摇第1章摇比表面吉布斯函数和表面张力	(员愿)
摇第2章摇润湿现象	(员园)
摇第3章摇弯曲液面的附加压力与毛细现象	(员园)
摇第4章摇弯曲表面的饱和蒸气压与亚稳状态	(员源)
摇第5章摇固体表面的吸附作用	(员愿)
摇第6章摇等温吸附	(员怨)
摇第7章摇固体在溶液中的吸附	(员猿)
摇第8章摇溶液表面的吸附	(员缘)
摇第9章摇表面活性物质的分类与结构	(员远)
摇本章基本要求	(员愿)
摇概念题	(员愿)
摇习题	(圆园)
第 怨章摇化学动力学	(圆源)
摇第1章摇反应速率的定义及测定	(圆源)
摇第2章摇浓度对反应速率的影响	(圆缘)
摇第3章摇简单级数的速率方程积分式及其特点	(圆苑)
摇第4章摇速率方程的确定	(圆员)
摇第5章摇温度对反应速率的影响	(圆源)
摇第6章摇典型的复合反应	(圆怨)
摇第7章摇复杂反应速率的近似处理法	(圆猿)
摇第8章摇链反应	(圆缘)
摇第9章摇溶液中的反应	(圆远)

摇 异 摇 光化学的基本概念与定律.....	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 催化作用.....	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 酶催化反应动力学.....	(圆 苑 苑)
摇 本章基本要求	(圆 苑 苑)
摇 概念题	(圆 苑 苑)
摇 习题	(圆 苑 苑)
第 圆 章 摇 胶体化学	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 分散系统的分类及其主要特征.....	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 溶胶的光学性质.....	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 溶胶的动力学性质.....	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 溶胶的电学性质.....	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 憎液溶胶的胶团结构.....	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 憎液溶胶的经典稳定理论.....	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 憎液溶胶的聚沉.....	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 乳状液.....	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 气溶胶.....	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 悬浮液	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 泡沫	(圆 苑 苑)
摇 异 摇 摇 高分子溶液	(圆 苑 苑)
摇 本章基本要求	(圆 苑 苑)
摇 概念题	(圆 苑 苑)
摇 习题	(圆 苑 苑)
附录	(圆 苑 苑)
摇 附录一摇 国际单位制	(圆 苑 苑)
摇 附录二摇 元素的相对原子质量表(圆 苑 苑)	(圆 苑 苑)
摇 附录三摇 基本常数	(圆 苑 苑)
摇 附录四摇 换算系数	(圆 苑 苑)
摇 附录五摇 某些物质的临界参数	(圆 苑 苑)
摇 附录六摇 某些气体的摩尔定压热容与温度的关系	(圆 苑 苑)
摇 附录七摇 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、 标准熵及热容(圆 苑 苑)	(圆 苑 苑)
摇 附录八摇 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(圆 苑 苑)	(圆 苑 苑)
参考书目	(圆 苑 苑)

第 1 章 流体的性质

所谓流体,一般为气体与液体的总称。近年来,又加上超临界流体。流体是工业上最常用的物质,而且,不同流体具有不同的性质,因此,掌握不同流体的特性,对研究工业生产中有关的物理化学问题是绝不可缺的。本章着重介绍:气体的物质的量、压力、温度与体积间相互联系的宏观规律——气体状态方程,流体的某些性质(饱和蒸气压、临界状态等)以及超临界流体性质等。

1.1 理想气体的状态方程

1.1.1 理想气体状态方程

气体的物质的量 n 与压力 p 体积 V 与温度 T 之间是有联系的。从 17 世纪中期开始,先后经波义尔(Boyle)、盖·吕萨克(Gay-Lussac)、阿伏加德罗(Avogadro)等著名科学家长达一个多世纪的研究,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经验定律。在此三个定律的基础上归纳出各种低压气体都遵从的状态方程,即

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

上式称为理想气体状态方程。式中 p 、 V 、 T 四个量分别代表压力、体积、温度与气体的物质的量,按国家法定单位,它们的单位依次为 Pa 、 m^3 、 K 和 mol 。式中还有一个常数 R ,是理想气体状态方程中的一个普遍适用的比例常数,称为摩尔气体常数,当 p 、 V 、 T 采用国家法定单位时, R 的数值应为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

若将式(1.1.1)中 n 移至左边,去除体积 V ,则 $\frac{p}{V}$ 用 ρ 表示, ρ 即物质的量为 n 的气体所占有的体积。当气体的物质的量为 n 时,理想气体状态方程可改写为

$$p = \rho RT \quad (1.1.2)$$

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 $n = \frac{m}{M}$,故理想气体状态方程的另一形式为

$$p = \frac{\rho}{M} RT \quad (1.1.3)$$

理想气体的状态方程的实际用途很多。当气体的压力不太高、温度不太低时,式(1.1.1)中的 p 、 V 、 T 四个可变物理量中,如果已知其中任意三个量的数值,就可从方程式求出余下的变量的值。下面举出几个实例来说明式(1.1.1)的具体应用。

例 1.1.1 由气柜经管道输送压力为 p 、温度为 T 的乙烯,求管道内乙烯的密度 ρ 。

解 密度表示单位体积中物质的质量。即

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

根据理想气体状态方程 $p = \frac{\rho R T}{M}$ 则

$$\rho = \frac{p M}{R T}$$

所以 ρ 与 p 成正比

$$\rho \propto \frac{p}{T}$$

例 某钢瓶装氧气的钢瓶体积为 V , 温度在 T_1 时压力为 p_1 , 经使用后, 压力降低到 p_2 , 问已用去氧的质量为多少?

解 解题的要点是, 无论在使用前或使用后, 钢瓶内氧气体积始终为钢瓶的体积, 它是不变的。

使用前氧气的质量 $m_1 = \rho_1 V$

使用后钢瓶内氧气的质量 $m_2 = \rho_2 V$

用去氧气的质量 $\Delta m = m_1 - m_2$

$$\Delta m = \rho_1 V - \rho_2 V$$

$$\Delta m = V \left(\frac{p_1 M}{R T_1} - \frac{p_2 M}{R T_2} \right)$$

理想气体状态方程为什么称为理想气体状态方程

用理想气体状态方程来处理温度较高而压力较低的气体的问题时, 能获得相当满意的结果, 所以它是低压气体普遍遵循的规律。由理想气体状态方程可知, 无论何种气体, 只要其物质的量相同, 所产生的压力就相同, 就是说, 服从理想气体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, 于是人们就以此次来定义一种理想模型: 凡是在任何温度、压力下均遵循理想气体状态方程的气体称为理想气体。因而, 理想气体状态方程就称为理想气体状态方程。

为什么将在任何温度、压力下均遵循理想气体状态方程的气体称为理想气体? 从理想气体状态方程 $p = \frac{\rho R T}{M}$ 可知, 在一定温度下, 一定量的气体, 当其压力趋于无限大时, 气体所占有的体积则趋于零, 说明理想气体状态方程中的体积 V 只是气体分子自由运动的空间, 亦即气体分子本身是不具有体积的; 从 $p = \frac{\rho R T}{M}$ 还可看出, 在相同 T, V 下, 不论何种气体, 只要其物质的量 n 相同, 则压力均相同。这说明, 对不同气体分子间相互作用力不同所带来影响都不考虑。就是说, 当气体的分子间相互作用力与分子本身所具有的体积都不存在时, 不同气体才能表现出具有共同的行为, 即在任何温度、压力下都能适用理想气体状态方程 $p = \frac{\rho R T}{M}$ 这样的气体才称为理想气体。气体分子本身不具有的体积和气体的分子间无相互作用力的气体模型, 实际上是不存在的。但是, 理想气体状态方程用于低压高温气体之 p, V, T 的计算, 能取得相当吻合的结果, 并能满足一般的工程计算需要, 故而有其重要实际意义。

道尔顿定律和阿马格定律

压力的定义与道尔顿定律

在生产与科研中常遇到的气体系统往往不是单一物质的气体, 而是由多种气体组成的混

合物,如空气就是由 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 及惰性气体等组成的。

若在一容积为 V 的容器中,于温度为 T 下,放进物质的量为 n 的 H_2 (H_2),而后又向容器中放入物质的量为 n' 的 O_2 (O_2),那么,容器的总压力(即 H_2 与 O_2 对系统压力所作贡献之和)是多少?容器中氧气和氮气的各自压力又是多少?能否用 $pV=nRT$ 状态方程来计算?

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,其中任一组分 i 的分压力 p_i 等于其在混合气体中的摩尔分数 x_i 与总压力 p 的乘积。即

$$p_i = x_i p \quad (\text{分压定律})$$

因
$$p_i = \frac{n_i}{n} p = \frac{n_i}{n} \left(\frac{nRT}{V} \right) = \frac{n_i RT}{V}$$

而且
$$\sum_i p_i = p$$

所以
$$p = \sum_i p_i \quad (\text{分压定律})$$

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。

道尔顿定律

最早研究低压气体混合物规律的是道尔顿,他总结出一条仅适用于低压混合气体的经验规律。

在温度 T 下,于容积为 V 的真空容器中放进物质的量为 n 的理想气体,根据理想气体状态方程,知该气体所产生的压力 $p = \frac{nRT}{V}$;若在此容器中放进的是物质的量为 n' 的理想气体 O_2 ,则气体 O_2 产生的压力 $p' = \frac{n'RT}{V}$ 。当保持 T 不变时,将物质的量为 n 的纯理想气体 H_2 与物质的量为 n' 的纯理想气体 O_2 同时放进上述容器中,此时容器的总压力为 p 。那么 p 是否等于 p 与 p' 之和?根据 $pV=nRT$ 方程可以看出,如果 T 一定,则只要放进物质的量相同的理想气体,此时容器的压力是相同的,与气体是纯理想气体还是理想气体混合物无关,即

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{(n + n')RT}{V} = \frac{nRT}{V} + \frac{n'RT}{V} = p + p'$$

而 $p = \frac{nRT}{V}$ 与 $p' = \frac{n'RT}{V}$ 刚好是每一种气体单独存在并与混合气体具有相同体积和相同温度时所产生的压力。由此可得

$$p = p + p'$$

若气体混合物是由 H_2 、 O_2 种纯理想气体组成,则

$$p = p + p' + \dots + p_n$$

或
$$p = \sum_i p_i \quad (\text{分压定律})$$

上式称道尔顿定律,即混合气体的总压力等于与混合气体的温度、体积相同条件下各组分单独存在时产生压力的总和。严格地说道尔顿定律只适用于理想气体混合物,不过,因低压气体混合物近似符合理想气体模型,所以工程上也常应用。

应当指出,对于理想气体混合物,按式(1-10)定义的某一组分的分压力与该组分单独存在并具有与混合气体相同条件时所产生的压力相等。但对真实气体混合物来说,分压力与*该组分单独存在并处于相同条件时的压力*不等。这说明式(1-10)的加和关系不适用于真实气体混合物。

1-11 阿马格定律与分体积概念

在工业上常用气体各组分的体积百分数(或体积分数)来表示混合气体的组成。例如,于温度一定下,在一带活塞的气缸中,放进物质的量为*n*₁的纯理想气体*A*与物质的量为*n*₂的纯理想气体*B*组成一理想气体混合物。当混合气体的压力为*p*时,混合气体的体积为*V*。若在气缸中分别单独放进物质的量为*n*₁的纯理想气体*A*与物质的量为*n*₂的纯理想气体*B*并令它们温度、压力与混合气体相同时,测得它们的体积分别为*V*₁与*V*₂,那么混合气体总体积*V*和*V*₁、*V*₂有何关系?从状态方程分析可知,只要温度、压力一定,则气体体积仅与气体的物质的量*n*有关,而与是否为混合气体无关。即

$$\frac{n_1}{p} = \frac{V_1}{RT}, \quad \frac{n_2}{p} = \frac{V_2}{RT}, \quad \frac{n_1+n_2}{p} = \frac{V}{RT}$$

$$\text{因} \quad \frac{n_1}{p} = \frac{V_1}{RT}, \quad \frac{n_2}{p} = \frac{V_2}{RT}$$

$$\text{故} \quad V = V_1 + V_2$$

将*V*₁与*V*₂分别称为理想混合气体中气体*A*与气体*B*的分体积。由此可知,分体积是指:混合气体中某组分单独存在,并且和混合气体的温度、压力相同时所具有的体积。

若理想气体混合物由多种组分组成时,则

$$V = \sum_{i=1}^n V_i \quad (1-11)$$

$$V = (n_1 + n_2 + \dots + n_n) \frac{RT}{p} \quad (1-12)$$

即混合气体的总体积等于各组分分体积之和。若将式(1-11)与式(1-12)相结合,可得

$$V = \sum_{i=1}^n V_i \quad (1-13)$$

结论:对理想气体混合物,以下的关系成立:

$$V = \sum_{i=1}^n V_i \quad (1-14)$$

由上可知,阿马格定律仍是由理想气体状态方程推导而来,故阿马格定律与分体积的概念,严格说只能用于理想气体混合物,不过对于近似符合理想气体模型的低压气体,仍可用式(1-11)至式(1-14)来近似处理。至于不能用理想气体状态方程来描述性质的真实气体混合物,有时仍可用阿马格定律作为一种近似的假设对真实气体混合物某些性质进行估算。

1-12 应用举例

例 某气柜内贮有气体烃类混合物,其压力*p*为*p*₀,气体中含有水蒸气,水蒸气的分压力*p*_{H₂O}为*p*_{H₂O}。现将湿混合气体用干燥器脱水后使用,脱水后的干气中水含量可忽略。问每千摩尔湿气体需脱去多少千克的水?

解 利用分压力定义,首先求出湿混合气体中水的摩尔分数*y*_{H₂O}。即

$$y_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p}$$

$$p_{H_2O} = p \cdot y_{H_2O}$$

再根据 $\sum_{i=1}^n \frac{p_i}{p} = 1$ 得

$$\frac{p}{p} = \sum_{i=1}^n \frac{p_i}{p} = \sum_{i=1}^n \frac{p_i V}{p V} = \sum_{i=1}^n \frac{n_i R T}{n R T} = \sum_{i=1}^n \frac{n_i}{n} = \sum_{i=1}^n x_i$$

则所需脱去水的质量为

$$m_{\text{水}} = \sum_{i=1}^n \frac{p_i}{p} \cdot \frac{M_i}{M_{\text{水}}} = \sum_{i=1}^n \frac{p_i}{p} \cdot \frac{M_i}{18}$$

例 员 组成某理想气体混合物的体积分数为 员 试求在 与 压力下该混合气体的密度。

解 已知密度定义为 $\rho = \frac{m}{V}$ 因是理想气体混合物 故可应用理想气体状态方程

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

式中 M 称为平均摩尔质量 亦即将气体混合物作为一种纯气体来处理 这样计算可以简化。现设混合气中各气体的摩尔数分别分 员 相应各气体的摩尔质量为 $M_1, M_2, \dots, M_n$ 则该混合气体的平均摩尔质量定义为

$$M = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{n_1 + n_2 + \dots + n_n}$$

代入数值 得

$$M = \frac{1 \times 2 + 1 \times 4 + 1 \times 8}{1 + 1 + 1} = \frac{14}{3} \text{ g/mol}$$

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

员 真实气体状态方程

随着生产与科研的发展 高压、低温技术已日益广泛使用 用理想气体状态方程来描述气体的 关系已远不能适应这种发展的需要。下面表 员 所列举的数据便是很好说明。

表 员 源益下 员 的 测定值

表头	员	员	员	员
表头	员	员	员	员
表头	员	员	员	员

上述数据是实验维持 源益时 测定不同压力下的值。若将该气体视为理想气体 则在 裁恒定条件下根据理想气体状态方程计算 其值应为 员 而且为恒定不变的。将此计算结果与上表比较 不难发现 在 压力下的实验值与用理想气体方程式所计算的 值基本一致。可是随着压力的增大 实验值与计算值偏差则越来越大。就是说 在高压或低温下理想气体方程式已经不适用。由于高压、低温气体越来越多地用于工业上 因此迫切需要较准确地描述真实气体关系的状态方程。

员 范德华方程

经过一百多年的努力 目前已经提出了数以百计的状态方程 其中一些状态方程目前正广泛地应用在生产、科研上。新的状态方程还在不断出现。下面介绍在历史上起了相当作用而且形式上比较简单的真实气体状态方程——范德华方程。这个状态方程是对理想气体进行两方面的修正而获得的。

分子本身体积所引起的修正

由于理想气体模型是将分子视为不具有体积的质点,故理想气体状态方程式中的体积项应是气体分子可以自由活动的空间。

设真实气体的体积为 V ,由于分子本身具有体积,则分子可以自由活动的空间相应要减少,因此必须从 V 中减去一个反映气体分子本身所占有体积的修正量,用 b 表示。这样,真实气体的分子可以自由活动的空间为 $V-b$ 。原理想气体状态方程则修正为

$$\frac{p}{p_0} = \frac{V-b}{V}$$

式中修正项可通过实验方法测定,其数值约为分子本身气体分子自身体积的 4 倍。常用单位为 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

分子间作用力引起的修正

在温度一定下,由理想气体状态方程看出,理想气体压力的大小,只与单位体积中分子数量有关,而与分子的种类无关。满足这一点必须是分子间无相互作用力。但是真实气体分子间存在相互作用力,且一般情况下为吸引力。在气体内部,一个分子受到周围分子的吸引力作用,由于周围气体分子均匀分布,故该分子所受的吸引力的合力为零。但对于靠近器壁的分

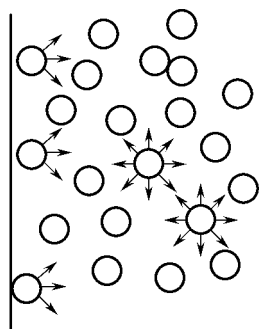


图 分子间吸引力对压力的影响

子,其所受到的分子间吸引力就不均匀了。如图 所示。由图可看出,后面分子对靠近器壁分子所产生的吸引力合力不为零,而且指向气体内部,将这种力称之为内压力。内压力的产生势必减小气体分子碰撞器壁时对器壁施加的作用力。所以真实气体对器壁的压力较理想气体的要小。内压力的大小取决于碰撞单位面积器壁的分子数的多少和每一个碰撞器壁的分子所受到向后拉力的大小。这两个因素均与摩尔体积成反比,所以内压力应与摩尔体积平方成反比。设比例系数为 a ,则内压力为 $\frac{a}{V^2}$ 。比例系数决定于气体的性质,它表示 1 mol 气体在占有单位体积时,由于分子间相互作用而引起的压力减小量。若真实气体的压力为 p ,则气体分子间无吸引力时的真正压力应为 $p + \frac{a}{V^2}$ 。

综合上述两项修正所得到的方程式称为范德华状态方程:

$$\left(\frac{p}{p_0} + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = \frac{RT}{p_0} \quad (1)$$

对物质的量为 n 的气体,方程为

$$\left(\frac{p}{p_0} + \frac{an^2}{V^2} \right) (V-nb) = \frac{nRT}{p_0} \quad (2)$$

某些纯气体的范德华常数如表 所示。

范德华方程从理论上分析了真实气体与理想气体的区别,常数 a 与 b 则可通过真实气体实测的 p 与 V 数据来确定,所以范德华方程是一个半理论半经验的状态方程。用范德华方程计算压力在 10^6 Pa 以下的真实气体行为,其结果远较理想气体状态方程精确。不过,因范德华方程所考虑的两修正项过于简单,所以该方程不能在任何情况下都能精确地描述真实气体的 p 与 V 关系。因此,工程上计算真实气体的行为常用精度更高的状态方程。

表 1-10 某些纯气体的范德华常数

气体	范德瓦耳斯常数 a (Pa·m ⁶ ·mol ⁻²)	范德瓦耳斯常数 b (m ³ ·mol ⁻¹)
氢	0.02446	0.02661
氧	0.136	0.03183
氮	0.137	0.03913
二氧化碳	0.364	0.04266
一氧化碳	0.149	0.03985
水蒸气	0.5562	0.03042

压缩因子 在

设有物质的量为 n 的真实气体, 在温度为 T 压力为 p 时的体积为 V 。由于真实气体分子本身占有体积以及分子间存在相互作用力, 所以

$$pV \neq nRT$$

为了便于描述真实气体偏离理想行为的情况, 引入式(1-10)定义的压缩因子 在

$$Z = \frac{pV}{nRT} \quad (1-10)$$

由上述定义可知, 压缩因子是量纲一的量, 其值可由实测的 p 、 V 、 T 、 n 数据按式(1-10)求得。在反映了一定量的真实气体对同温同压下的理想气体偏离的程度, 而且将偏差大小归于体积项。物质的量为 n 的真实气体, 在 T 、 p 下如将其作为理想气体处理, 则其体积按理想气体状态方程计算, 应为

$$V_{\text{理}} = \frac{nRT}{p}$$

将此式代入式(1-10)中, 得

$$Z = \frac{pV_{\text{理}}}{nRT} \quad (1-11)$$

由式(1-11)可知, 任何温度压力下理想气体的压缩因子总为 1。当 $Z > 1$ 表示真实气体较理想气体难压缩; 反之, 若 $Z < 1$ 则说明真实气体较理想气体易压缩。这也是为什么称为压缩因子的缘故。

Z 是真实气体状态方程的一种, 此式表示真实气体 p 、 V 、 T 的关系。如能求出 Z 值, 便可用该式计算真实气体 p 、 V 、 T 中任何一个量。在可利用压缩因子图查出。

1-11 液体饱和蒸气压和物质的临界状态

液体饱和蒸气压

若在室内放一盛有纯水(液体)的敞口容器, 将会发现容器中的水(液体)不断变为蒸气而逸出至空气中, 这一现象称为气化。但是, 在室温下, 若将过量的纯水(液体)放入带有压力表的密封真空透明容器中, 刚开始时, 蒸气的压力随着液体的蒸发而增加, 当蒸发到最后时, 压力的读数便不再变化, 这时液体的量不再减少, 蒸气与液体处于平衡状态, 此时的蒸气压力称为该水(液体)在室温下的饱和蒸气压。如在上述平衡系统中抽去若干蒸气, 则液体将自动蒸发一部分以恢复原来的压力; 反之, 如果自外界加入一部分蒸气, 则将有部分蒸气凝结, 最后仍恢复同样的压力。

液体的蒸气压可以用分子运动学说来解释。在液体中分子具有的能量是不相等的,其中有某些分子的能量特别大,足以克服分子间的引力而从表面逸出。根据能量分布定律,在一定温度下具有这种能量和超过这种能量的分子分数是不变的。所以在单位时间内,从单位表面逸出的分子数(即蒸发速率)也是恒定的。相反地,当蒸气中的分子在运动中碰撞到液面时,也会重新回到液体中,称之为凝结。在单位时间内碰撞到单位液体表面上的分子数(即凝结速率)决定于蒸气的压力。在开始蒸发时,只有逸出的分子而没有凝结的分子。随着蒸发的进行,蒸气的压力渐渐加大,相应凝结的分子逐渐加多,最后必然到达一个蒸发速率与凝结速率相等的状态,即平衡状态。此时从表观上看,液体不再蒸发,而蒸气的压力也不再变大。由此可知,蒸气压的大小反映了液体的蒸发能力强弱。

在开口容器中对液体加热,蒸气压随着温度升高而增加。当蒸气压等于外压时,气化不仅在表面上进行,而且发生在液体的内部,此时液体内部不断有蒸气气泡产生,表现为剧烈的蒸发,这个现象称为沸腾,相应的温度称为液体的沸点。液体的蒸发能在任何温度进行,但在外压一定时沸腾却只能在一定温度下发生,只有改变外压才能改变液体的沸点。通常将液体在101325 Pa下的沸腾温度称为正常沸点。

液体在蒸发时,由于失去了动能较大的分子,故发生冷却现象,为了保持温度不变,必须从环境吸取热量,这种热量称为蒸发热(又称汽化热),蒸发热的数值决定于液体分子间的相互作用力的大小。蒸发热大的液体一般具有较小的蒸气压,也就是沸点较高。

临界状态

在前面所讨论的真实气体偏离理想行为的情况,是局限在较窄的温度、压力范围内的。若在更宽的温度、压力范围内测定真实气体的 p - V_m 关系,则不难发现,除偏离理想行为外,还可观察到真实气体的液化和与液化过程密切相关的另一物理性质——临界状态。

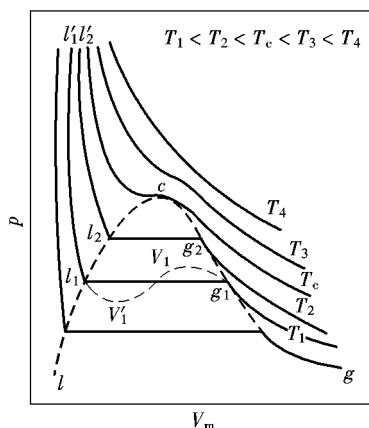


图 1-10 真实气体等温线的示意图

图 1-10 是实验测得某真实气体在指定的不同温度下,该气体的压力 p 与体积 V_m 的关系,即压力对体积的等温线。从图可以看出:当温度 T_c (称为临界温度),即温度远高于临界温度时,该气体的等温线近似为双曲线,这说明其形状与理想气体的等温线相似;当温度逐渐降低时,即温度虽高于临界温度但又靠近临界温度的等温线,则真实气体的等温线与理想气体的等温线偏离得越显著。

当 $T < T_c$,即温度低于临界温度时,图中的等温线与 T_c 时的等温线显著不同。以 T_1 等温线为例,从低压开始压缩气体时,气体体积随压力增大而减小,但当压力增大到图中 g_1 点的压力后,曲线变成一水平线。虽然气体的体积在减小,但压力却不变,说明气体的压力达到 g_1 点时,气体达到饱和而开始液化,液体的体积为 V'_1 。

若继续加压,则气体不断液化为液体,直到气体全部变成液体后,等温线约呈直线上升,就是说,液体的体积是非常难以压缩的。

由图还可看出,温度越高的等温线其水平线段就越短。例如温度升至 T_c 时,该温度的等温线的水平线段 最短,较水平线段 最短要短,表明 T_c 点的压力较 T_c 点大, T_c 点的气体摩尔体积小于 T_c 点的气体摩尔体积。另一方面, T_c 点的液体摩尔体积则较 T_c 点的液体摩尔体积大。说明温度为 T_c 时的气体的摩尔体积与液体的摩尔体积之差小于温度 T_c 时这两者之差。由此可见,随着温度升高,互成平衡的蒸气摩尔体积与液体摩尔体积越来越接近。当温度升至 T_c 时,水平线段缩成一点,此时蒸气与液体的摩尔体积相等,蒸气与液体两者合二为一,不可区分。 T_c 点称为气体的临界点,它代表的状态称临界状态。临界点处的温度称为该气体的临界温度,用 T_c 表示。 T_c 点的压力称临界压力,用 p_c 表示,是该气体在临界温度时液化所需的最小压力。在 T_c, p_c 下,物质所具有的体积称临界摩尔体积,以 $V_{m,c}$ 表示,或简称为临界体积。 $T_c, p_c, V_{m,c}$ 总称为物质的临界参数。过 T_c 点的等温线称临界等温线。而气体温度在临界温度以上时,所有的等温线均无水平线段,亦即气体温度在临界温度以上时,单纯增大压力是不可能使气体液化的,故临界温度是气体能够液化的最高温度。

实验证明,每种气体均有临界点。不同的气体,其分子种类、分子热运动以及分子间的相互作用力不同,因而临界参数不同。但是在临界点处,每种气体均表现出相同的情况,即气、液之间的区别消失了。这表明,不同气体处在各自临界状态时具有共同的内部规律。

对应状态原理

由上述可知,临界参数的不同是物质性质差异的一种表现。不过,任何物质在临界状态时都是气、液不分,所以临界点又反映了各物质的一种共同特性。实验证明:以临界点作为基准点,用临界温度、临界压力和临界摩尔体积去度量温度、压力和体积的数值,可得到式(5-1-1)所示的一组状态参数,分别称为对比温度(T_r)、对比压力(p_r)和对比摩尔体积($V_{m,r}$)。这组参数称为对比状态参数,是表示气体离开各自临界状态的倍数。即

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,c}} \quad (5-1-1)$$

对比状态参数为量纲一的量。必须注意,对比温度要用开尔文温度求值。

用对比状态参数整理大量实验数据的结果,发现各种真实气体,若它们的 T_r, p_r 相等,则它们的对比摩尔体积基本相同。换言之,若不同的气体有两个对比状态参数彼此相等,则第三个对比状态参数基本上具有相同的数值。这一经验的规律称为对应状态原理。当两种真实气体对比状态参数彼此相同时,则称此两种气体处于对应状态之下。

对应状态原理提供了能从一种气体的 $T_r, p_r, V_{m,r}$ 性质推算另一种气体的 $T_r, p_r, V_{m,r}$ 性质的可能。在 5-1-2 中,为了保留理想气体状态方程的简单形式,而将真实气体与理想气体之间的所有偏差归结到一个修正因子(压缩因子),并将理想气体状态方程修正为适用于真实气体的状态方程,即

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (5-1-2)$$

根据对应状态原理,可用对比参数来描述真实气体的行为,而且可以推想,处于同一对比状态下的各种气体应具有相同的压缩因子。证明如下:

根据式(5-1-1),某种气体的 $T_r, p_r, V_{m,r}$ 与临界参数及对比参数之间有如下的关系:

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,c}} \quad (5-1-3)$$

将此关系代入 $p_r = \frac{p}{p_c}$ 中,得

$$\left(\frac{p}{p_c} \right) \left(\frac{V_m}{V_{m,c}} \right) = \frac{p}{p_c} \left(\frac{V_m}{V_{m,c}} \right) \quad (5-1-4)$$

移项整理后,得

在越 $\frac{p_r}{p_c}$ 栽 $\frac{p_r}{p_c}$

式中 $\frac{p_r}{p_c}$ 用 $\frac{p_r}{p_c}$ 代替,称临界压缩因子。用各真实气体的 $\frac{p_r}{p_c}$ 栽 $\frac{p_r}{p_c}$ 计算,结果大部分真实气体的 $\frac{p_r}{p_c}$ 大体上相同,在 $\frac{p_r}{p_c}$ ~ $\frac{p_r}{p_c}$ 之间,可近似作为常数,并有

在越 $\frac{p_r}{p_c}$ 栽 $\frac{p_r}{p_c}$

($\frac{p_r}{p_c}$)

根据对应状态原理,不同气体在相同的对比压力 $\frac{p_r}{p_c}$ 与对比温度 $\frac{T_r}{T_c}$ 栽 $\frac{T_r}{T_c}$ 下,对比摩尔体积 $\frac{V_r}{V_c}$ 基本相同,所以由式($\frac{p_r}{p_c}$)可知,不同气体若处于对比状态时,它们具有相同的压缩因子 $\frac{p_r}{p_c}$ 在

图 $\frac{p_r}{p_c}$ 是对 $\frac{p_r}{p_c}$ 种气体($\frac{p_r}{p_c}$ 、 $\frac{p_r}{p_c}$ 、 $\frac{p_r}{p_c}$ 、 $\frac{p_r}{p_c}$ 、 $\frac{p_r}{p_c}$ 、 $\frac{p_r}{p_c}$ 、 $\frac{p_r}{p_c}$ 、 $\frac{p_r}{p_c}$ 、 $\frac{p_r}{p_c}$ 、 $\frac{p_r}{p_c}$)在不同温度下进行实验测定,取其平均值描绘成的。

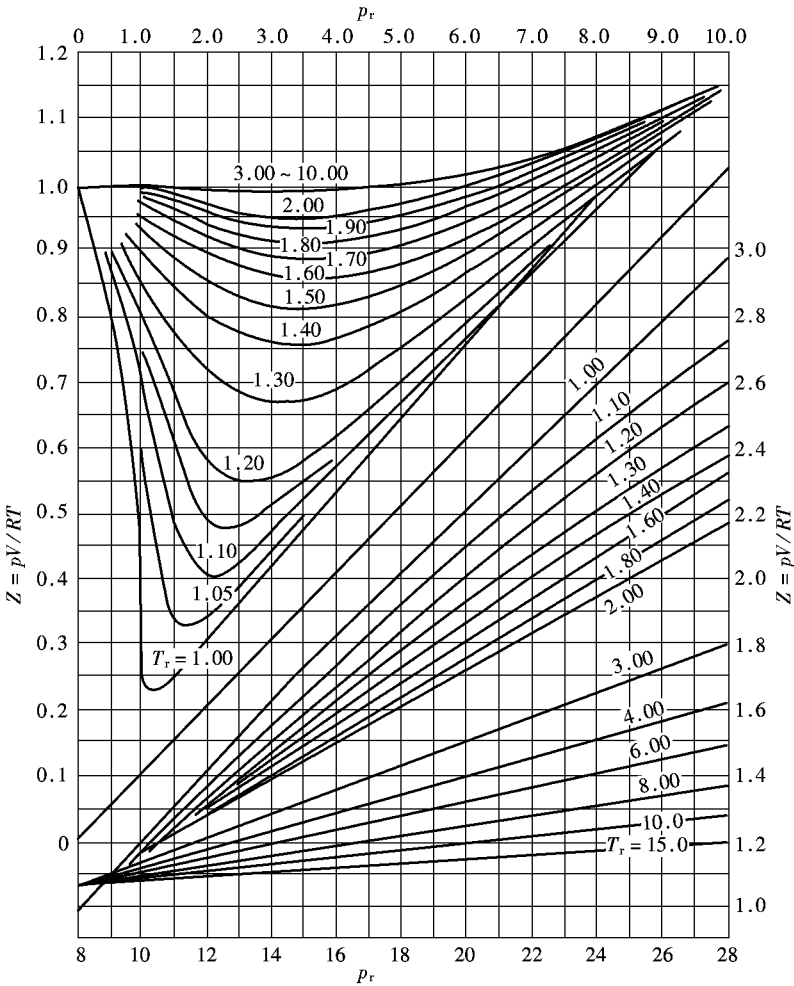


图 $\frac{p_r}{p_c}$ 双参数普遍化压缩因子图