

高职高专化学类教材

物 理 化 学

主 编 周美茹

副主编 郑文华

赵春峰

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 /周美茹主编. —北京 :中国建材工业出版社, 2004.8

ISBN 7-80159-655-2

(高职高专化学类教材)

I. 物... II. 周... III. 物理化学—高等学校 :技术学校—
教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 057625 号

内 容 提 要

本书针对高职高专学生的特点,内容由浅入深,教师可根据专业和学生知识的接受程度进行选讲。全书共十章,内容包括气体、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、界面现象及分散体系、晶体结构和化学动力学。

本书可作为高等职业学校、高等专科学校、成人高校及本科院校的二级职业技术学院和民办高校化工、轻工、材料、冶金、环保等专业的物理化学教材,也可供相关专业的工程技术人员参考。

物理化学

主编 周美茹

出版发行:中国建材工业出版社

地 址:北京市西城区车公庄大街6号

邮 编:100044

经 销:全国各地新华书店

印 刷:北京鑫正大印刷有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:15.5

字 数:360千字

版 次:2004年8月第1版

印 次:2004年8月第1次

印 数:1~3000册

书 号:ISBN 7-80159-655-2/G·123

定 价:24.00元

网上书店:www.ecool100.com

本书如出现印装质量问题,由我社发行部负责调换。联系电话:(010) 68345931

前 言

本教材依据《高职高专物理化学课程教学基本要求》进行编写。为了充分体现高职高专职业技术教育培养技术应用型人才的特点,本教材在内容的编排上,力求由浅入深,语言简明易懂,重点突出。在内容的取舍上,以必需、够用为度,略去了繁琐的公式推导过程,把重点放在了理论知识的应用上。例如,精简了热力学的基础理论,特别是热力学第二定律这一章,略去了复杂的公式推导过程,把重点放在了对熵概念的理解和对热力学第二定律的应用上。为了便于自学,每章后面附有思考题和习题。

本书共分十章,由河北建材职业技术学院周美茹副教授担任主编,其中周美茹编写第4章~第6章、第8章和第10章;沧州职业技术学院郑文华、王志义、刘英梅、李玉标、刘冲和武秀霞编写第1章~第3章、第7章;河北建材职业技术学院赵春峰、天津城建学院高职院校辛颖编写第9章。全书由周美茹统稿定稿。

本书编写时,编者虽已尽力,但限于水平,难免有错误和疏漏之处,敬请读者批评指正。

编者

2004年4月

目 录

第 1 章 气体的 pVT 关系

1.1 理想气体的状态方程	1
1.1.1 低压下气体的实验定律	1
1.1.2 理想气体状态方程	2
1.2 分压定律和分体积定律	3
1.2.1 分压定律	3
1.2.2 分体积定律	4
1.2.3 气体混合物的平均摩尔质量	5
1.3 真实气体与范德华方程	6
1.3.1 真实气体与理想气体产生偏差的原因	6
1.3.2 范德华方程	7
1.4 气体的液化和液体的饱和蒸气压	8
思考题	9
习题	10

第 2 章 热力学第一定律

2.1 热力学的基本概念及术语	11
2.2 热力学第一定律	12
2.3 恒容热、恒压热及焓	13
2.3.1 恒容热与恒压热	14
2.3.2 热容	15
2.4 可逆过程与最大功	16
2.4.1 功与过程的关系	16
2.4.2 最大功	17
2.4.3 可逆过程	18
2.5 热力学第一定律的应用	19
2.5.1 理想气体的单纯 pVT 变化过程	19
2.5.2 化学变化过程	23
思考题	27
习题	27

第3章 热力学第二定律

3.1 热力学第二定律	30
3.1.1 自发过程的特征	30
3.1.2 热力学第二定律的经典表述	30
3.2 熵	31
3.2.1 熵的导出	31
3.2.2 热力学第二定律的数学表达式	32
3.3 熵变的计算	33
3.4 亥姆霍兹函数和吉布斯函数	35
3.4.1 亥姆霍兹函数	36
3.4.2 吉布斯函数	36
3.5 热力学函数基本关系式	39
思考题	39
习题	39

第4章 多组分系统热力学

4.1 偏摩尔量	41
4.1.1 问题的提出	41
4.1.2 偏摩尔量的定义	42
4.2 化学势	44
4.2.1 化学势的定义	44
4.2.2 化学势的应用	45
4.2.3 气体物质的化学势	46
4.3 拉乌尔定律和亨利定律	47
4.3.1 拉乌尔定律	47
4.3.2 亨利定律	49
4.3.3 理想液态混合物气-液平衡计算	53
4.4 不挥发性溶质理想稀薄溶液的依数性	54
4.5 真实溶液	56
4.6 分配定律和萃取	58
4.6.1 分配定律	58
4.6.2 萃取	59
思考题	60
习题	61

第5章 化学平衡

5.1 化学反应的方向和限度	62
5.1.1 反应进度	62

5.1.2 化学反应的摩尔吉布斯函数[变]	63
5.1.3 化学反应平衡的条件	63
5.2 化学反应的标准平衡常数	64
5.3 化学反应等温方程式	65
5.4 化学平衡常数的各种表示方法	67
5.4.1 $K^{\ominus}(T)$ 的不同表示方法	67
5.4.2 用 K_c 表示化学平衡常数	67
5.4.3 用 K_y 表示化学平衡常数	68
5.5 多相反应的化学平衡常数	69
5.6 利用化学反应的标准摩尔吉布斯函数求反应的平衡常数	71
5.6.1 标准生成吉布斯函数	71
5.6.2 反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和标准平衡常数的求算	71
5.7 平衡常数和平衡组成的计算	72
5.8 各种因素对化学平衡移动的影响	74
思考题	78
习题	78

第6章 相平衡

6.1 基本概念	82
6.2 相律	84
6.3 单组分系统	85
6.3.1 水的相图	85
6.3.2 具有多晶转变的单组分系统相图	86
6.3.3 专业相图	87
6.4 二组分系统气-液平衡相图	90
6.4.1 二组分理想液态混合物的气-液平衡相图	91
6.4.2 精馏原理	94
6.5 二组分凝聚系统液-固平衡相图	95
6.6 三组分系统	105
6.6.1 三组分系统中组成变化的几个规则	105
6.6.2 三组分系统相图的基本类型	109
6.6.3 专业三元系统相图	120
思考题	126
习题	126

第7章 电化学

7.1 法拉第定律	131
7.1.1 电解质溶液的导电机理	131
7.1.2 法拉第定律	131

7.2 电导 132

7.2.1 电导及摩尔电导 132

7.2.2 电导率和摩尔电导与溶液浓度的关系 133

7.3 原电池 135

7.4 能斯特方程式 138

7.5 电极电势 139

7.6 电池电动势的计算 141

7.7 电解 142

思考题..... 144

习题..... 145

第 8 章 界面现象及分散体系

8.1 物质的表面特性 147

8.1.1 物质的表面与界面 147

8.1.2 表面能、表面吉布斯函数与表面张力..... 148

8.2 液体的界面现象 151

8.2.1 润湿现象 151

8.2.2 弯曲液面下的附加压力和毛细现象 152

8.3 弯曲表面上的蒸气压和介稳状态 154

8.3.1 微小液滴的饱和蒸气压 154

8.3.2 介稳状态和新相的生成 156

8.4 固体表面的吸附作用 158

8.4.1 吸附概念 158

8.4.2 气体在固体表面上的吸附 159

8.4.3 固体在溶液中的吸附 160

8.4.4 固体之间的黏附 160

8.4.5 吸附剂 161

8.5 表面活性物质 161

8.6 分散系统 163

8.6.1 分散系统的分类 164

8.6.2 胶体分散体系 165

8.6.3 黏土-水系统的胶体性质 172

8.6.4 乳状液与泡沫 175

习题..... 177

第 9 章 晶体结构

9.1 晶体化学基本原理 179

9.1.1 决定晶体结构的因素 179

9.1.2 鲍林规则 184

9.2 晶体结构	185
9.2.1 简单离子化合物的结构	185
9.2.2 硅酸盐晶体结构	186
9.3 晶体的缺陷	189
9.3.1 晶体的点缺陷	190
9.3.2 晶体的线缺陷	191
9.3.3 晶体的面(晶界)缺陷	192
9.3.4 晶界在材料工业中的应用	193
9.4 固溶体	194
9.4.1 固溶体的概念	194
9.4.2 影响固溶体形成的因素	195
9.4.3 固溶体形成实例及作用	195
习题	196

第 10 章 化学动力学和催化作用

10.1 化学动力学基本知识	198
10.2 化学反应动力学方程式	199
10.2.1 基元反应和非基元反应	199
10.2.2 零级反应	201
10.2.3 一级反应	202
10.2.4 二级反应	203
10.3 温度对反应速率的影响	205
10.3.1 温度对反应速率的影响	205
10.3.2 活化能	206
10.4 催化剂的基本特征	207
10.5 扩散过程	208
10.6 固相反应	212
10.6.1 固相反应的概念	212
10.6.2 固相反应的过程	213
* 10.7 烧结过程	216
10.7.1 基本概念	217
10.7.2 烧结传质方式	218
10.7.3 晶粒长大与二次结晶	219
10.7.4 影响烧结的因素	222
思考题	224
习题	224
习题参考答案	227

附录

附录 I 基本常数	231
-----------------	-----

附录 II	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 熵和标准摩尔热容(25℃).....	231
附录 III	某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓(25℃).....	235
附录 IV	某些电极的标准电极电势(25℃).....	235
参考文献		237

第 1 章 气体的 pVT 关系

1.1 理想气体的状态方程

自然界的物质一般有三种聚集状态,即固态、液态和气态。固体分子间的作用力较强,表现出一定的形状和体积,且不易被压缩;气体分子间的作用力最弱,所以从宏观上看,气体可以无限制地膨胀,均匀地充满任意形状的容器,而且易被压缩;液体的分子之间的作用力介于固体和气体之间,其分子间作用力与固体分子间作用力相比要弱得多,而与气体分子间作用力相比又要强一些,所以液体在宏观上具有一定的体积和流动性,其形状随容器的形状而定,且难以压缩。

无论物质是哪一种聚集状态,都有许多宏观性质,如压力(p)、体积(V)、温度(T)、内能(U)等。由于液态、固态等聚集状态的物质在温度、压力改变时,体积变化不大,而气体则变化明显,因此物理化学中,只讨论气体的 pVT 关系。

1.1.1 低压下气体的实验定律

十七世纪至十九世纪初,实验研究人员陆续发现并总结了一些低压气体的基本规律。我们称这些规律为气体基本定律。现将这些定律分述如下:

1. 玻意耳(Boyle)定律

在一定的温度下,一定量的气体其体积与压力成反比,即

$$pV = \text{常数} \quad (1-1)$$

2. 盖·吕萨克(Gay-Lussac)定律

在一定的压力下,一定量的气体其体积与热力学温度成正比,即

$$\frac{V}{T} = \text{常数} \quad (1-2)$$

式中 T ——热力学温度,又称绝对温度(K)。

3. 阿伏加德罗(Avogadro)定律

在一定的温度和压力下,气体的体积与物质的量成正比,即

$$\frac{V}{n} = \text{常数} \quad (1-3)$$

式中 n ——物质的量(mol)。

式(1-3)也可写成

$$V_m = \frac{V}{n} = \text{常数} \quad (1-4)$$

式中 V_m ——摩尔体积($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。

1.1.2 理想气体状态方程

1. 理想气体的概念

在通常温度和压力下,上述气体的基本定律近似地反映了气体的真实情况。气体的温度越高,压力越低,即气体越稀薄,它们的准确度越好。在这种条件下,气体分子间的平均距离很远,分子间的作用力可以忽略,而分子本身的体积与分子间的距离相比也是可以忽略的。为了理论研究的需要,建立了理想气体模型的概念,即在任何温度和压力下,都能严格地遵守气体基本定律的气体称为理想气体。

理想气体是分子本身没有体积,分子之间没有作用力的假想气体。虽然自然界中并不存在理想气体,但是在高温低压下,真实气体的分子间距很大,作用力很小,分子本身的体积与气体分子间距相比可以忽略不计。这样,可利用理想气体的概念导出有关公式,来计算真实气体的物理量。即使在常温常压下,把真实气体当作理想气体,运用理想气体的规律解决一些生产实际问题,也不会造成太大的误差。

2. 理想气体状态方程

理想气体在任何温度和压力下都同时满足气体的基本定律。我们利用气体的四个基本定律可以导出气体的 p 、 V 、 T 、 n 四个宏观性质间的关系,即理想气体状态方程。

设有 1mol 的理想气体由状态 A(p_A 、 T_A 、 V_{mA})变化到状态 B(p_B 、 T_B 、 V_{mB})。这一变化过程可以设想分两步进行,如图 1-1 所示。先由状态 A 在恒温下膨胀到状态 C,然后再恒压压缩到状态 B,如图 1-2 所示。

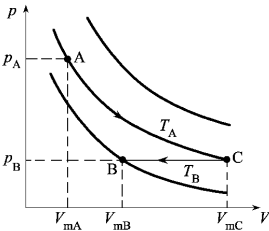


图 1-1 p 、 V_m 、 T 的变化关系图

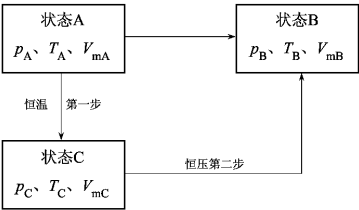


图 1-2 状态 A—状态 B—状态 C 示意图

A→C 过程,由式(1-1)

$$p_A V_{mA} = p_B V_{mC}$$

得

$$V_{mC} = \frac{p_A V_{mA}}{p_B}$$

C→B 过程,由式(1-2)

$$\frac{V_{mC}}{T_A} = \frac{V_{mB}}{T_B}$$

得

$$V_{mC} = \frac{T_A V_{mB}}{T_B}$$

由上述两式,可得

$$V_{mC} = \frac{p_A V_{mA}}{p_B} = \frac{T_A V_{mB}}{T_B}$$

$$\text{则} \quad \frac{p_A V_{mA}}{T_A} = \frac{p_B V_{mB}}{T_B} \quad (1-5)$$

式(1-5)表明, 1mol 的理想气体由某一状态任意变化到另一状态时, 其 $\frac{pV_m}{T}$ 为定值。因此, 式(1-5)可写成

$$\frac{pV_m}{T} = R \quad (1-6)$$

式中 R ——气体常数, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

对于 n 摩尔气体, 按照式(1-4)可得

$$pV = nRT \quad (1-7)$$

式(1-7)称为理想气体状态方程。因为 $n = \frac{m}{M}$, 故式(1-7)也可表示为

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-8)$$

式中 m ——气体的质量(kg);

M ——气体的摩尔质量($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

【例 1-1】 体积为 0.2 m^3 的钢瓶盛有 CO_2 气体 0.89 kg , 当温度为 0°C 时, 钢瓶内气体的压力为多少?

解: 根据式(1-8), 得

$$p = \frac{m}{MV}RT = \frac{0.89 \times 8.314 \times 273.15}{0.044 \times 0.2} \text{ Pa} = 2.30 \times 10^5 \text{ Pa}$$

【例 1-2】 某气体在 20°C 、 100 kPa 下的体积为 0.05 m^3 , 求将该气体压缩成 200 kPa 、 80°C 状态下的体积。

解: 以 p_1 、 V_1 、 T_1 分别代表始态下气体的压力、体积和温度, 以 p_2 、 V_2 、 T_2 分别代表终态下的相应的量, 因气体的物质的量 n 不变, 根据式(1-7)得

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$\text{得} \quad V_2 = \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1} V_1 = \frac{100 \times 353.15}{200 \times 293.15} \times 0.05 \text{ m}^3 = 0.03 \text{ m}^3$$

1.2 分压定律和分体积定律

1.2.1 分压定律

若有 A、C 两种纯气体, 分别以 n_A 、 n_C 摩尔相混合, 所得混合气体置于体积为 V 的容器中, 在温度 T 时, 测得压力为 p 。压力 p 是 A、C 两种组分共同作用于单位容器壁面上的力, 所以叫总压力, 也称气体压力。

混合气体中某组分的分压力是指该组分单独存在, 并和混合气体具有相同的体积和温度时所具有的压力。若混合气体中的组分 A 和组分 C 单独存在, 分别占有混合气体的体积 V , 并且具有相同的温度 T 时, 测得的 A、C 两组分的压力 p_A 和 p_C , p_A 和 p_C 分别为混合气体中组分 A 和组分 C 的分压力。

如果用理想气体状态方程来计算混合气体的总压力和各组分的分压力, 可得

$$p = \frac{(n_A + n_C)RT}{V}$$

$$p_A = \frac{n_A RT}{V}$$

$$p_C = \frac{n_C RT}{V}$$

显然

$$p = p_A + p_C$$

即混合气体的总压力等于其中各组分的分压力之和。这个经验定律称为道尔顿(Dalton)分压定律,简称分压定律。其通式为

$$p = \sum_B p_B \quad (1-9)$$

式中 p_B ——组分 B 的分压。

$$p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

混合气体中的组分 B 的分压力 p_B 与总压力 p 之比称为组分 B 的压力分数,可由理想气体状态方程导出,即

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B RT/V}{n RT/V} = \frac{n_B}{n} = y_B$$

即

$$p_B = y_B p \quad (1-10)$$

式中 y_B ——组分 B 的摩尔分数。

式(1-10)是分压定律的另一种表达式,此式表明:某组分的分压力是该组分的摩尔分数与混合气体总压力的乘积。分压定律是理想气体的定律,对于真实气体只有在低压下接近理想气体时才能使用。

【例 1-3】 某气柜内的烃类混合气体压力 $p = 1.03 \times 10^5 \text{Pa}$, 气体中含水汽,水汽分压 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.4 \times 10^3 \text{Pa}$ 。现将湿混合气体经干燥器脱水后使用,脱水后的干气体中水的含量可以忽略。求每 1000mol 湿气进行干燥时所需脱除水的质量。

解:根据式(1-10)得

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p} = \frac{3.4 \times 10^3}{1.03 \times 10^5} = 0.033$$

因为

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n} = 0.033$$

所以,1000mol 湿混合气体中含水量为

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}} n = 0.033 \times 1000 \text{mol} = 33 \text{mol}$$

所需脱除水的质量

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{1000} = \frac{33 \times 18}{1000} \text{kg} = 0.59 \text{kg}$$

1.2.2 分体积定律

混合气体中某组分 B 单独存在,并且与混合气体的温度、压力相同时所具有的体积 V_B 叫

混合气体中 B 组分的分体积。当温度为 T ,压力为 p 时 ,由 n_A 摩尔组分 A 和 n_C 摩尔组分 C 构成混合气体 ,该混合气体的总体积为 V ,两个组分的分体积分别为 V_A 和 V_C 。

若混合气体是理想气体 ,则根据式(1-7)可得

$$V_A = \frac{n_A}{p}RT, V_C = \frac{n_C}{p}RT$$

$$V = \frac{n}{p}RT = \frac{n_A + n_C}{p}RT$$

显然

$$V = V_A + V_C$$

上式表示混合气体的总体积等于组成混合气体各组分分体积之和。这称为阿玛格(Amagat)分体积定律 ,简称分体积定律。其通式为

$$V = \sum_B V_B \quad (1-11)$$

式中 V_B ——组分 B 的分体积。

$$V_B = \frac{n_B}{p}RT$$

混合气体中的组分 B 的分体积 V_B 和总体积 V 之比称为 B 组分的体积分数 ,可由理想气体状态方程导出 ,即

$$\frac{V_B}{V} = \frac{n_B RT / p}{n RT / p} = \frac{n_B}{n} = y_B$$

即

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

式(1-12)是分体积定律的另一种表达式 ,此式表示某组分的分体积是该组分的摩尔分数与混合气体总体积的乘积。

由式(1-10)和式(1-12)可得

$$\frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} = y_B \quad (1-13)$$

上式表明 ,对于理想气体 ,其混合物中某组分 B 的压力分数、体积分数和摩尔分数三者是等值的。

【例 1-4】 一个容器中盛有 N_2 和 SO_2 组成的混合气体。已知 N_2 的体积分数为 0.54 ,气体压力为 200kPa ,温度为 24℃ ,设混合气体为理想气体 ,计算 N_2 和 SO_2 的分压。

解 根据式(1-13) ,有

$$y_{N_2} = \frac{V_{N_2}}{V} = 0.54, y_{SO_2} = 1 - 0.54 = 0.46$$

所以

$$p_{N_2} = y_{N_2} p = 0.54 \times 200 \text{kPa} = 108 \text{kPa}$$

$$p_{SO_2} = p - p_{N_2} = 200 - 108 \text{kPa} = 92 \text{kPa}$$

1.2.3 气体混合物的平均摩尔质量

对气体混合物进行计算时 ,常使用混合物的摩尔质量这一概念。纯气体物质有确定的摩

尔质量,而混合气体的摩尔质量随所含气体的种类和组成而变化。但若混合气体所含的气体种类和组成一定时,则可以求出它的平均摩尔质量 $\overline{M}$ 。

混合气体的平均摩尔质量可以用混合气体的质量与物质的量的比值来表示,即

$$\overline{M} = \frac{m}{n} \quad (1-14)$$

设由 A、C 两种物质构成的混合气体,其摩尔质量分别为 M_A 和 M_C ,物质的量分别为 n_A 和 n_C ,则混合气体的质量应为

$$m = m_A + m_C = n_A M_A + n_C M_C$$

将上式代入式(1-14),得到混合气体的平均摩尔质量为

$$\overline{M} = \frac{n_A}{n} M_A + \frac{n_C}{n} M_C$$

即

$$\overline{M} = y_A M_A + y_C M_C$$

当混合气体由多个组分构成,则混合气体的平均摩尔质量的通式为

$$\overline{M} = \sum_B y_B M_B \quad (1-15)$$

式中 M_B ——组分 B 的摩尔质量。

【例 1-5】 已知干空气中 N_2 、 O_2 和 Ar 的体积百分数依次为 78%、21% 和 1%。求 0°C 、 101.3kPa 条件下,1kg 干空气所占体积。

解:设本题条件下的干空气为理想气体。由式(1-15)得

$$\begin{aligned} \overline{M} &= y_{N_2} M_{N_2} + y_{O_2} M_{O_2} + y_{Ar} M_{Ar} \\ &= 0.78 \times 0.028 + 0.21 \times 0.032 + 0.01 \times 0.04 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.02896 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由理想气体状态方程

$$\begin{aligned} V &= \frac{m}{\overline{M}} \times \frac{RT}{p} \\ &= \frac{1}{0.02896} \times \frac{8.314 \times 273.15}{101.3 \times 10^3} \text{m}^3 \\ &= 0.77 \text{m}^3 \end{aligned}$$

1.3 真实气体与范德华方程

1.3.1 真实气体与理想气体产生偏差的原因

1. 理想气体分子本身没有体积,但真实气体的分子体积是存在的,只是在高温低压下气体十分稀薄,气体分子体积与分子间的距离相比可以忽略不计;但是在高压低温下,气体体积减小,分子间距减小,气体分子体积就不能忽略了。

2. 理想气体分子间没有作用力,但真实气体分子间有作用力存在,而且以分子间吸引力为主。在温度较高时,由于分子运动激烈,分子的运动动能较大,相比之下,分子间的作用力可以忽略;同时,在压力较低时,气体密度较小,分子间距较大,分子间的作用引力也可以忽略。

但是,在低温或高压下分子间的作用力就不容忽视。

1.3.2 范德华方程

范德华(van der Waals J D)方程是真实气体状态方程中最具代表性的。此方程含有分子间引力和体积两个修正项。

1. 体积修正项

按照理想气体状态方程式,对于 1mol 气体, $pV_m = RT$ 。式中的 V_m 是指当前状态下,气体分子自由活动的空间。对于理想气体,因为分子本身没有体积,则 V_m 就等于容器的体积。对于真实气体来说,因为分子本身有体积,所以 1mol 气体分子自由活动的空间已不是 V_m ,而是要从 V_m 中减去一个与气体分子自身体积有关的修正项常数 b ,即把 V_m 换成 $V_m - b$,常数 b 与气体的种类有关。

2. 分子间引力的修正项

在理想气体状态方程 $pV_m = RT$ 中,压力 p 是指在温度 T 、分子间无引力时,气体分子碰撞容器壁所产生的压力。对于真实气体,由于分子间引力的存在,对分子运动有一定的制约作用,这种对容器壁因为碰撞所产生的压力比理想气体要小一些。若真实气体表现出来的压力为 p ,则分子间不存在引力时的理想气体压力为 $p + p_B$ 。 p_B 近似与分子间引力的大小成正比,也与碰撞在单位容器壁面上的分子数成正比。对一定气体而言,上述两因素都与摩尔体积成反比,所以 p_B 应与摩尔体积 V_m 的平方成反比,比例常数以 a 表示,即

$$p_B = \frac{a}{V_m^2}$$

经过两项修正,真实气体可看作理想气体。用 $(V_m - b)$ 代替理想气体状态方程中的 V_m ,用 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)$ 代替方程中的 p ,即得范德华方程式

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \tag{1-16}$$

对于 n mol 气体,其体积为 $V = nV_m$, $V_m = \frac{V}{n}$,代入式(1-16),经整理得

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{1-17}$$

上面两式中的 a 与 b 是与气体种类有关的物性常数,通称为气体的范德华常数。它们分别与气体分子间作用力和分子体积的大小有关。 a 和 b 的单位分别是 $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ 和 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表 1-1 列出了常用气体的范德华常数。

表 1-1 常用气体的范德华常数

物质	$a \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	物质	$a \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
H ₂	0.0247	0.0266	N ₂	0.141	0.0391
He	0.00346	0.0237	O ₂	0.138	0.0381
CH ₄	0.228	0.0428	Ar	0.235	0.0398
NH ₃	0.423	0.0371	CO ₂	0.364	0.0427
H ₂ O	0.553	0.0305	CH ₃ OH	0.965	0.0067
CO	0.151	0.0399	C ₆ H ₆	1.824	0.1154

范德华方程是一个半理论半经验的状态方程,常数 a 和 b 是通过真实气体实测数据而确

定的,由范德华方程计算出的 p 、 V 、 T 要比由理想气体状态方程计算出的值准确得多。该方程所适用的压力可达到几兆帕的中压范围,压力更高时,范德华方程的计算结果同实验测定值则存在较大偏差。

【例 1-6】 1molCO_2 在 321.15K 、体积为 $1.32 \times 10^{-3}\text{m}^3$ 的容器内,测得其压力为 1.86MPa 。试用(1)理想气体状态方程;(2)范德华方程,计算 CO_2 压力。

解:(1)据理想气体状态方程

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{8.314 \times 321.15}{1.32 \times 10^{-3}} \text{MPa} = 2.02 \text{MPa}$$

与实验值的相对误差为

$$\frac{2.02 - 1.86}{1.86} \times 100\% = 8.6\%$$

(2)据范德华方程,由表 1-1 查得 CO_2 的范德华常数

$$a = 0.364 \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0.0427 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据式(1-16)

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$p = \frac{8.314 \times 321.15}{1.32 \times 10^{-3} - 0.0427 \times 10^{-3}} - \frac{0.364}{(1.32 \times 10^{-3})^2} \text{MPa} = 1.88 \text{MPa}$$

与实验值的相对误差为

$$\frac{1.88 - 1.86}{1.86} \times 100\% = 1.08\%$$

可见,范德华方程比理想气体状态方程计算更准确。

1.4 气体的液化和液体的饱和蒸气压

理想气体的分子之间无相互作用力,分子本身不占有体积,故不能液化且可以无限压缩。真实气体则不然,当温度降低、压力增高时,气体分子动能减小,分子间距离缩短,分子间的作用力增强。温度足够低时,在适当压力下,气体将转变为液体,称为气体液化。下面借助于真实气体的等温线(图 1-3),来讨论真实气体的液化过程。

在该图中,等温线大致可分为以下三种类型:

1. $T > T_c$ 的情况

此时的等温线是一条光滑的曲线。气体的摩尔体积随压力的增大而单调地减小,气体不能液化。等温线与理想气体等温线相似,温度越高,相似程度越大。

2. $T < T_c$ 的情况

此时曲线可分为三段。以 T_1 下的等温线为例,气体从始态 a_1 开始压缩到末态 e_1 ,线段 a_1b_1 表示气体完全为气态,随着压力的增大,体积逐渐减小,这与理想气体相似。压力增大到

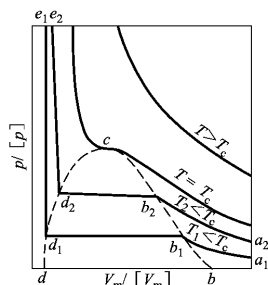


图 1-3 真实气体的等温线示意图