



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
化学核心教程立体化教材系列

物理化学

核心教程 (第二版)

P

沈文霞 编

南京大学化学化工学院

Physical

Chemistry:

A Key Course



科学出版社

www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
化学核心教程立体化教材系列

物理化学核心教程

(第二版)

沈文霞 编

南京大学化学化工学院

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书系统阐述物理化学(不包括结构化学)的基本原理,介绍物理化学的部分研究前沿,紧密结合物理化学在能源、环境、材料、生活和生命科学等方面的应用,使理论与实际紧密相连。每小节之前,提纲挈领地列出该节核心内容,既一目了然,又便于复习和记忆。阐述简明扼要、深入浅出,便于理解。本书的量 and 单位采用中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—93。

本书内容包括:绪论,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,化学反应动力学,电化学,表面现象和胶体分散系统。

本书可作为高等院校应用化学、生命科学、环境、医学、材料、能源和农林等相关专业物理化学课程的本科生教材,也可供有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学核心教程 / 沈文霞编. —2 版. —北京: 科学出版社, 2009
(普通高等教育“十一五”国家级规划教材·化学核心教程立体化教材系列)

ISBN 978-7-03-025060-5

I. 物… II. 沈… III. 物理化学-高等学校-教材 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 124858 号

责任编辑: 丁 里 杨向萍 刘俊来 / 责任校对: 陈丽珠
责任印制: 张克忠 / 封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

※

2004 年 9 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2009 年 8 月第 二 版 印张: 30 1/2

2009 年 8 月第八次印刷 字数: 596 000

印数: 18 001—23 000

定价: 38.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

第二版前言

《物理化学核心教程》自 2004 年出版以来,得到了许多教师的支持和学生的欢迎,2007 年被评为“江苏省高等学校精品教材”。随着科学技术的发展和我国高等学校教学改革的进一步深化,根据教育部化学类专业教学指导委员会制订的《化学专业教学基本内容》和教育部对新一轮专业规范制订提出的原则要求,如拓宽专业口径,规范化和多元化相结合,基本知识最低化,核心课程最小化和按知识领域、知识单元和知识点构建教学体系,编者感到有必要对《物理化学核心教程》进行修订。在保持原有的将知识点用“核心”提示的形式组建的教学内容的基础上,用翔实的内容、更多的实例、较多的插图和深入浅出的语言,使教材紧跟学科的发展;拓宽基本原理的应用,使学生在获取知识的同时,了解所学知识在今后的用途,以提高其学习的自觉性和进取性。

修订时章节和格式保持不变,内容更加充实。主要修订的内容包括:

(1) 在热力学第一定律中增加了节流过程,主要是考虑到这部分内容在冷冻技术中很有用。对理想气体绝热可逆过程计算功的公式增加了推导过程,使初学者容易理解公式的由来和适用条件。推导部分用“*”表示,可以不作要求。

(2) 在电化学、表面现象和胶体分散系统等章节增加了新能源、纳米技术和膜化学等最新研究成果的介绍,增加了在生命科学、医学等方面的应用实例,更好地体现了教材的科学性、先进性和实用性。

(3) 对各章的概念题和习题进行了充实和提高,增大了选择的余地,以满足不同层次的要求,拓宽教材的使用面。

(4) 凡是涉及著名物理化学家的成果的章节,在该章的最后附有该物理化学家的照片和简单生平介绍,使学生对著名物理化学家有所了解,提高学习兴趣。

(5) 全书严格、全面地执行中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—93,使教材更加规范。

(6) 本书配套出版有《物理化学核心教程学习指导》和“物理化学核心教程电子课件(第二版)”。

如果有教师在教学中发现问题,或希望获得一些有关教学的支持,或学生在学习时遇到困难,请与我联系,我当尽力相助。

由于本人水平有限,一定有考虑不周甚至错误的地方,恳请读者批评指正。

沈文霞

shenwx@nju.edu.cn

2009 年 2 月于南京大学

第一版前言

目前,物理化学教材已有许多版本,有的教材内容丰富,水平很高。我只是在借鉴这些教材长处的基础上,为大学本科非理科化学专业的学生编写一本学习物理化学用的教材。他们学时有限,物理化学不是他们的主攻方向,他们只需要掌握物理化学的一些基本原理为他们的专业服务。鉴于此,在编写这本教材时适当精简了经典的热力学内容,避免繁杂的公式推导和数学计算,把主要精力放在阐明物理化学的基本原理及其应用上。在讲清一个知识点后,尽可能配合讲解一个例题,便于学生理解和掌握。

全书采用核心提示的形式,即在每节开头就提纲挈领地列出该节的核心内容,既一目了然,知道本节要讲的内容,又便于今后的复习和记忆。本书的插图在精心绘制的基礎上,采用不同的灰度,以便体现不同的寓意和区域,使之更容易理解。

在章节的编排上本书不同于目前流行的一些教材,将化学平衡一章紧靠在多组分系统之后,使在多组分系统中学到的化学势概念,马上用到标准平衡常数的定义和化学反应等温式的导出上。将电化学置于化学动力学之后,以便在电化学中讲述与动力学有关的问题。

本书适当插入了一些物理化学学科发展的趋势和最新成果应用的例子,如超临界萃取、臭氧层的保护、氢氧燃料电池及纳米材料的制备和应用等,使物理化学教材紧密联系学科的发展。

由于使用本书的学生可能来自医学、药学、农学、林学、生命科学、环境科学、地质和气象学等不同学科,所以在选用例题时不可能面面俱到,还要请使用本书的教师选择若干与本专业有关的实例。

在每章最后,配置了若干思考题、概念题和习题,并将概念题和习题的参考答案列于书末,便于学生自我检测。另外,本书还配套出版了“多媒体电子教案”和教师用书,提供了思考题、概念题和习题的详细解答,供教学时参考。

本书的出版受益于我的老师傅献彩教授的指导,受益于我拜读过的许多优秀的物理化学教材和近40年来共同进行物理化学教学的同事和广大的学生们,在此表示衷心的感谢。由于本人水平有限,书中难免有不当甚至错误之处,敬请读者批评指正。

沈文霞

2004年6月于南京

符 号 表

1. 物理量符号名称(拉丁文)

A	Helmholtz 自由能,指前因子,面积	M_r	物质的相对分子质量
a	van der Waals 常量,相对活度	m	质量
b	van der Waals 常量,碰撞参数	m_B	物质 B 的质量摩尔浓度
B	任意物质,溶质	N	系统中的分子数
C	热容,独立组分数	n	物质的量,反应级数
C	库仑	P	相数,概率因子
c	物质的量浓度,光速	p	压力
D	介电常数,解离能,扩散系数	Q	热量,电量
d	直径	q	吸附量,有效碰撞因子
E	能量,电动势,电极电势	R	摩尔气体常量,电阻,半径
e^-	电子	r	速率,距离
F	Faraday 常量,力	S	熵,物种数
f	自由度	T	热力学温度
G	Gibbs 自由能,电导	u	离子电迁移率
g	重力加速度	V	体积
H	焓	$V_m(B)$	物质 B 的摩尔体积
h	高度,Planck 常量	V_B	物质 B 的偏摩尔体积
I	电流强度,离子强度,光强度	v	速度
J	焦耳	W	功
j	电流密度	w_B	物质 B 的质量分数
K	平衡常数	x_B	物质 B 的摩尔分数
k	Boltzmann 常量,反应速率系数	y_B	物质 B 在气相中的摩尔分数
L	Avogadro 常量	Z	配位数,碰撞频率
l	长度,距离	z	离子价数,电荷数
M	摩尔质量		

2. 物理量符号名称(希腊文)

α	热膨胀系数,转化率,解离度	δ	非状态函数的微小变化量,距离,厚度
β	冷冻系数	Δ	状态函数的变化量
γ	$C_{p,m}/C_{V,m}$ 之值,活度因子,表面张力	ϵ	能量,介电常数
Γ	表面吸附超额	ζ	动电电势

η	热机效率,超电势,黏度	μ_{T}	Joule-Thomson 系数
θ	覆盖率,角度	ν_{B}	物质 B 的计量系数
κ	电导率	ξ	反应进度
λ	波长	Π	渗透压,表面压力
Λ_{m}	摩尔电导率	ρ	电阻率,密度,体积质量
μ	化学势,折合质量	τ	弛豫时间,时间间隔
μ_{J}	Joule 系数		

3. 单位符号和上下标

g	气态	vap	蒸发
l	液态	$\pm$	离子平均
s	固态,秒	$\ddagger$	活化络合物或过渡状态
mol	摩尔	id	理想
r	转动,化学反应	re	实际
sat	饱和	$\prod$	连乘号
sln	溶液	$\sum$	加和号
sol	溶解	exp	指数函数
sub	升华	def	定义
trs	晶形转变	$\langle \rangle$	平均值
mix	混合		
dil	稀释		

目 录

第二版前言

第一版前言

符号表

绪论	1
0.1 物理化学课程的内容	1
0.2 物理化学的研究方法	2
0.3 近代化学的发展趋势	3
0.4 物理化学的学习方法	3
0.5 物理量的表示与运算	4
0.6 关于标准压力	7
第1章 气体	8
1.1 低压气体的经验定律	9
1.2 理想气体及其状态方程	10
1.3 理想气体混合物	13
1.4 真实气体的液化	16
1.5 真实气体的状态方程	20
科学家介绍之一 A. Avogadro	22
科学家介绍之二 J. D. van der Waals	23
思考题	23
概念题	23
习题	24
第2章 热力学第一定律	26
2.1 热力学概论	27
2.2 热力学的一些基本概念	28
2.3 热力学第一定律	33
2.4 焓和热容	38
2.5 理想气体的热力学能和焓	42
2.6 几种热效应	50
2.7 化学反应的焓变	54
科学家介绍之三 J. P. Joule	64
科学家介绍之四 G. H. Hess	64

科学家介绍之五 W. Thomson(L. Kelvin)·····	65
思考题 ·····	65
概念题 ·····	66
习题 ·····	68
第3章 热力学第二定律 ·····	70
3.1 热力学第二定律·····	71
3.2 Carnot 循环和 Carnot 定理 ·····	73
3.3 熵的概念·····	78
3.4 熵的物理意义和规定熵·····	83
3.5 Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能 ·····	93
3.6 热力学函数间的关系 ·····	100
科学家介绍之六 R. R. Clausius ·····	103
科学家介绍之七 N. L. S. Carnot ·····	103
科学家介绍之八 J. W. Gibbs ·····	104
思考题·····	104
概念题·····	105
习题·····	106
第4章 多组分系统热力学 ·····	110
4.1 多组分系统的组成表示法 ·····	111
4.2 偏摩尔量 ·····	113
4.3 化学势 ·····	117
4.4 稀溶液的两个经验定律 ·····	121
4.5 气体及其混合物中各组分的化学势 ·····	124
4.6 理想液态混合物及稀溶液的化学势 ·····	126
4.7 相对活度的概念 ·····	131
4.8 稀溶液的依数性 ·····	133
科学家介绍之九 F. M. Raoult ·····	138
科学家介绍之十 W. Henry ·····	139
思考题·····	139
概念题·····	139
习题·····	141
第5章 化学平衡 ·····	143
5.1 化学反应的等温式 ·····	144
5.2 标准平衡常数 ·····	149
5.3 标准平衡常数的测定与计算 ·····	154
5.4 各种因素对化学平衡的影响 ·····	162

科学家介绍之十一 J. H. van't Hoff	167
思考题	168
概念题	168
习题	170
第 6 章 相平衡	173
6.1 相律	174
6.2 单组分系统的相图	178
6.3 二组分理想液态混合物的相图	184
6.4 二组分非理想液态混合物的相图	189
6.5 部分互溶双液系的相图	192
6.6 完全不互溶双液系	194
6.7 简单的二组分低共熔相图	196
6.8 形成化合物的二元相图	202
6.9 固态互溶的二元相图	205
科学家介绍之十二 黄子卿	208
思考题	209
概念题	209
习题	211
第 7 章 化学反应动力学	214
7.1 动力学的基本概念	215
7.2 具有简单级数反应的特点	222
7.3 温度对反应速率的影响	234
7.4 典型的复杂反应	240
7.5 反应速率理论简介	254
7.6 催化反应动力学	263
7.7 光化学反应	269
科学家介绍之十三 S. A. Arrhenius	278
思考题	278
概念题	279
习题	281
第 8 章 电化学	285
8.1 电化学的基本概念	286
8.2 电导及其应用	291
8.3 强电解质溶液理论简介	301
8.4 可逆电池和可逆电极	306
8.5 可逆电池热力学	314

8.6 电极电势和电池的电动势	318
8.7 电动势测定的应用	328
8.8 极化作用和电极反应	336
8.9 金属的腐蚀与防腐	341
8.10 化学电源	345
科学家介绍之十四 M. Faraday	349
科学家介绍之十五 P. J. W. Debye	350
化学家介绍之十六 W. H. Nernst	350
思考题	351
概念题	351
习题	353
第9章 表面现象	357
9.1 表面自由能和表面张力	358
9.2 弯曲液面的附加压力	362
9.3 弯曲液面的蒸气压	368
9.4 溶液的表面吸附	375
9.5 表面膜	379
9.6 铺展与润湿	383
9.7 表面活性剂及其作用	386
9.8 固体表面的吸附	397
科学家介绍之十七 I. Langmuir	405
思考题	405
概念题	406
习题	408
第10章 胶体分散系统	410
10.1 胶体分散系统概述	411
10.2 溶胶的动力和光学性质	417
10.3 溶胶的电学性质	422
10.4 溶胶的稳定性和聚沉作用	428
10.5 大分子概说	433
10.6 唐南平衡	436
10.7 凝胶	440
10.8 纳米技术与应用简介	445
思考题	450
概念题	451
习题	452

概念题和习题参考答案·····	454
主要参考文献·····	464
附录·····	465
附录 I 相对原子质量四位数表·····	465
附录 II 国际单位制(SI)·····	466
附录 III 一些物理和化学的基本常量·····	467
附录 IV 常用的换算因子·····	468
附录 V 热力学数据表·····	469

绪 论

0.1 物理化学课程的内容

物理化学是化学学科的一个分支。“物理化学”这一术语最早是在 18 世纪中叶由俄国科学家罗蒙诺索夫(М. В. Ломоносов, 1711—1765)提出。1887 年,由德国科学家奥斯特瓦尔德(W. Ostwald, 1853—1932)和荷兰科学家范特霍夫(J. H. van't Hoff, 1852—1911)合办的德文《物理化学杂志》创刊,从此“物理化学”逐步形成并迅速发展,至今已形成许多分支,如化学热力学、化学动力学、结构化学、量子化学、电化学、催化化学、表面化学、胶体化学和统计热力学等。

化学是研究物质性质与变化的科学。自然界的所有物质都是由大量的原子和分子构成,化学变化表面上千变万化,但本质上都是原子、分子或原子团之间的组合或分离。在这些微观粒子相互运动、相互作用的过程中,必定伴随着热、功、电、光和磁等物理现象,引起温度、压力和体积等的变化。而温度、压力、电能、光能和磁场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,所以化学与物理学之间是密不可分的。物理化学就是从化学现象与物理现象之间的联系着手,用物理学的理论和实验方法来研究化学变化、相变化及其 p 、 V 、 T 物理变化的规律与本质,了解物质的性质与其结构之间的关系,以便人们能更好地驾驭化学,使之造福于人类。

物理化学的内容十分丰富,大致可以分为三大部分,即化学热力学、化学动力学和结构化学。本书不包括结构化学的内容,主要学习和探讨与化学热力学和化学动力学有关的两个方面的问题。

(1) 化学变化的方向和限度问题。一个化学变化在指定的条件下能否朝着预定的方向进行? 如果能够进行,则它将达到什么限度? 外界条件如温度、压力和浓度等对反应有什么影响? 在变化过程中伴随有什么能量变化? ……这些无疑是化学工作者十分关心的问题。研究这一类问题属于化学热力学的范畴。本书首先介绍热力学的基本概念和两个热力学的主要定律,即热力学第一定律和第二定律,引出或定义五个重要的热力学函数,即热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、亥姆霍兹(Helmholtz)自由能(A)和吉布斯(Gibbs)自由能(G),得出几个重要判据,如熵判据、Helmholtz 自由能判据和 Gibbs 自由能判据,再介绍热力学基本原理和判据在多组分系统、化学平衡和相平衡等方面的实际应用。这些基本上可以完成化学热力学的判断化学变化的方向和限度的任务。

(2) 化学反应的速率和机理问题。一个化学反应的速率究竟有多大? 从反应物

变到生成物的具体历程如何?外界的温度、压力、浓度和催化剂等因素对反应速率有何影响?怎样才能抑制副反应,使反应按人们需要的方向进行?……研究这一类问题属于化学动力学的范畴。本书在化学动力学中先介绍宏观动力学的一些基本概念、各类反应的特点及温度、压力、浓度、催化剂等因素对反应速率的影响等,了解反应机理,使人们能更好地掌握化学反应的规律和本质。然后简单介绍化学动力学的主要理论,了解动力学理论的作用和存在的缺点,以便今后进一步加以完善。

在掌握化学热力学和化学动力学基本原理的基础上,再介绍它们在电化学、表面化学和胶体化学等方面的应用,拓展物理化学的研究和应用领域,了解物理化学与人们的生产和生活的密切关系。

0.2 物理化学的研究方法

物理化学的研究方法主要分为热力学方法、动力学方法和量子力学方法。

(1) 热力学的研究方法。热力学的研究方法可以分为经典热力学、统计热力学和非平衡态热力学三种方法。

经典热力学方法是以大量质点所构成的宏观系统为研究对象,直接以宏观实验和观察为基础,处理问题时只注重宏观系统的起始和终了状态,不考虑宏观物体个别分子的行为,不研究系统内部粒子的结构以及变化的具体细节。通过温度、压力、体积及热效应等宏观物理量的变化来总结抽象出共同规律,然后进行逻辑推理,推知系统性质的变化和解释相关伴随的问题。经典热力学只研究系统的平衡态,这时系统的宏观性质不再随时间而改变,所以经典热力学也称为平衡态热力学。经典热力学只考虑化学变化的可能性。例如,根据化学热力学判据知道,氢与氧反应是很容易生成水的,但是如何生成水?反应速率有多大?是通过什么机理进行的?这些问题经典热力学都无法回答,经典热力学中没有时间这个变量。本书主要介绍经典热力学的研究方法。

统计热力学方法是根据组成宏观物体的大量粒子的知识,应用统计力学的原理,用概率统计的方法解释与推算宏观物体的性质和规律。利用粒子的配分函数计算宏观的热力学函数的变化,这是一个从微观的个别粒子的行为经过统计平均得到宏观的性质,所以常将统计热力学说成是联系微观与宏观的桥梁。这部分内容请参阅理科物理化学教材。

非平衡态热力学也称为不可逆过程热力学。非平衡态热力学方法是将平衡态热力学方法进一步推广到非平衡态系统和敞开系统,描述系统的状态参数时要考虑时间和空间的坐标,它的研究方法属于微观的范畴,用来揭示实际过程的热力学本质。对于非平衡态热力学研究方法本书不作介绍。

(2) 动力学的研究方法。动力学的研究方法大致可分为宏观化学动力学的方法和微观化学动力学(或现代化学动力学)的方法。宏观动力学方法主要研究化学反应

速率的表示和测量,各种不同反应的特点,外界因素(如温度、压力和催化剂等)对反应速率的影响和反应的机理等。微观反应动力学的方法主要是从分子水平上研究基元反应的特征,测定发生反应分子的能态,利用现代谱仪和交叉分子束等实验手段揭示化学反应中的能量变化和本质,进一步完善化学反应动力学理论。

(3) **量子力学研究方法**。量子力学的方法是以量子力学为基础,以原子和分子为研究对象,利用现代计算机技术求解量子力学方程,获得描述分子中电子运动的波函数和能量信息,进一步得到分子结构、化学键、电子能级和电荷分布有关的物理量,揭示物质的性质与其结构的内在关系,这是化学研究的理论基础。

0.3 近代化学的发展趋势

在学习物理化学时要关注近代化学的发展趋势,目前比较突出的有如下几个特点:

(1) **介观化学发展迅速**。介观是介于宏观凝聚态与微观分子和原子之间的领域。由于介观材料的尺寸介于宏观与微观之间,它既保留一些宏观材料的性质,又因为粒径处于纳米级,具有巨大的表面积,显示出一些独特的表面效应和小尺寸效应等特殊性质,所以介观领域已成为化学及其他学科的研究热点。介观化学就是希望能研究出一系列制备各种小尺寸结构单元的方法,并根据物理化学原理将结构单元组装成各种一维、二维和三维的介观材料,测试它们的性能和形成机理,开发它们在新材料、医药和生命科学中的各种用途。

(2) **表面化学越来越引起重视**。多相催化反应总是在固相的表面上进行,内部体相组分基本不起作用,所以可将贵重的有效组分加以分散并均匀地负载在载体上,以节省资源并降低成本。在制备催化剂时应注意扩大固体催化剂的表面积,改变表面层的结构与性质,提高催化剂的活性与选择性。现在已有许多现代谱仪可以测定几个分子厚度的表面层结构。与表面吸附、表面催化、表面膜和表面活性剂等有关的表面化学已渗透到科研、生活和生命的各个领域,引起了许多学科学者的关注。

(3) **学科的交叉与渗透更加普遍**。化学学科不但在内部的几个专业之间相互交叉、渗透,有的研究课题已无法分清是属于无机化学的还是有机化学的,还与其他学科相互交叉、联系,与生命科学、材料科学、环境科学、地球科学、天文学、医学、药学、气象学、农学和林学等学科有着千丝万缕的联系,出现了许多新的学科增长点。要在某个学科做出显著成绩,必须具备相关学科的一些基本知识。

0.4 物理化学的学习方法

物理化学是研究物质性质及其变化规律的基础理论课程,通过物理化学课程的学习,要培养一种能用物理化学的观点和方法来看待和分析化学反应和日常生活中一切与化学有关问题的能力。例如,当合成一种新材料或新药物时,要会用化学热力

学的方法分析一下,这个反应能否进行?如果能够进行,可能达到的最大限度是多少?用化学动力学的方法分析一下,反应的速率有多大?用什么方法可以加快反应速率以提高产量?要养成一种习惯,学会用物理化学的眼光去看待日常生活中与化学有关的所有现象。例如,生病要使用抗生素时为什么要定时服药或注射?盐碱地上的庄稼为何长势不良?剧烈运动后为何不能大量饮用白开水?天旱时在什么情况下可以使用人工增雨?如何实现人工增雨?有的衣服水洗后为什么会缩水?干洗为什么就不缩水?如何去除衣服上的油渍?怎样使海水淡化和进行污水处理?为什么在混凝土中加了盐可以防冻?如何制备防水材料?为什么所有石化工厂都有许多高高的“塔”?为什么管理不善的煤矿经常发生爆炸事故?为什么石化工厂要严禁火种?为什么钢铁容易生锈?如何防止金属腐蚀?为什么植物的茎叶具有防水和自洁功能?……这些都能用物理化学的基本原理进行解释和改进。

物理化学的逻辑推理性较强,学习时要注意各类函数及公式之间的逻辑联系,而不必死记硬背。要知道公式是怎么来的,在公式导出时引进了什么条件。因为引进的条件就是该公式的适用条件,不注意公式的适用条件可能会导致错误的结论。在学习物理化学时要用到一定的数学和物理知识,初学者开始会感到有一点难度,因此对常用的微积分要做简单的复习,这样就容易理解公式的推导过程。在学习物理化学时,数学只是工具,在推导公式时主要记住公式的物理意义和适用条件,并不一定要记住每一个推导过程。

在学习新课之前最好要预习,了解要学的大致内容,这样在听课时就容易理解和接受。课后要及时复习,以便收到事半功倍的效果。

习题是培养独立思考问题和解决问题的能力的重要环节之一。思考每章后面的思考题和概念题可以帮助弄清和加深概念,做习题可以掌握学到的知识并加以运用。做习题不是为了完成任务,应该先复习课本内容,在理解的基础上再做。做完后再想一想这道习题用了什么概念,解决了什么问题。所以习题并不是做得越多越好,而是要做一道题有一道题的收获,通过做一道题,掌握一类题的解题方法,起到举一反三的作用。

每人要逐步建立一套适合于自己的学习方法,要在教师讲授的基础上学会自己去获取和扩展知识,学会看参考书。一本教材的内容是有限的,课堂上讲授的内容也是有限的,在目前知识不断快速更新的时代,只有学会自己获取知识,提高自学能力,拓宽和延伸在学校所学的知识,才能永远跟上时代的发展。

0.5 物理量的表示与运算

物理化学中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。

0.5.1 物理量的表示

在国际单位制(SI)单位的基础上,国务院于1984年颁布了“关于在我国统一实行法定计量单位的命令”。国家技术监督局于1986年和1992年先后颁布了中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—86 和 93《量和单位》。本书所有的物理量和单位采用中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—93 的《量和单位》。

物理量简称为量,凡是可以定量描述的物理现象都是物理量,如温度、压力和体积等都是物理量。物理量一般都可测量,且具有可以进行数学运算的特性,可以用数学公式表示。同一类物理量可以相加减,不同类物理量可以相乘除。

物理量的符号通常用斜体的单个拉丁字母或希腊字母(大、小写均有)表示,有时带有下标或其他说明性标记。例如, p 是代表压力的符号, V 是代表体积的符号, V_m 是代表摩尔体积的符号, η 是代表黏度的符号等。

物理量由两部分组成,一部分是数值,一部分是单位符号。例如, $p=100\text{ kPa}$,即 p 是代表压力这个物理量的符号,kPa 是压力单位的符号,100 是当单位符号用 kPa 表示时压力的数值。

物理量的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。如果单位符号来源于人名,则单位符号用人名的第一个大写字母表示,如 K (来自 Kelvin)表示热力学温标的单位符号、J(来自 Joule)表示能量的单位符号等。不可能出现没有单位符号的物理量,只是在物理量的单位为 1 时可以不表示出来。例如,转化率 $\alpha=0.28$,说明物理量 α 的数值为 0.28,单位符号为 1。以前称单位符号为 1 的物理量为无量纲的量,根据 GB 3100~3102—93,应称为“量纲一的量”。

物理量既可以用符号表示,也可以用数值与单位之积表示。例如:

$$A = \{A\} \cdot [A]$$

式中, A 是某一物理量符号; $[A]$ 是该物理量单位的符号; $\{A\}$ 是用 $[A]$ 表示单位时该物理量的数值。这在对物理量取对数时很有用。例如,阿伦尼乌斯(Arrhenius)关于反应速率与温度的关系式为

$$k = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$$

对该关系式取对数,正确的表示方法应该为

$$\ln\{k\} = \ln\{A\} - \frac{E_a}{RT}$$

或

$$\ln\left[\frac{k}{[k]}\right] = \ln\left[\frac{A}{[A]}\right] - \frac{E_a}{RT}$$

因为只有纯数才能取对数。

在列表时,为了使表格明了、简洁,在表中只用纯数表示,所以物理量的单位要在表头中就约掉,即用物理量与其单位的比值表示。例如,在定温下有一组实验数据如

表 0.1 所示。

表 0.1 等温时压力与体积的测定值

实验次数	p/kPa	V/dm^3
1	100	22.7
2	50	45.4

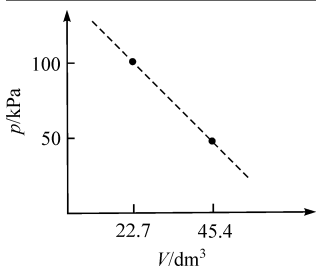


图 0.1 等温时体积与压力的示意图

显然,在实验 1 中, $p/\text{kPa}=100$, 表示 $p=100\text{ kPa}$; $V/\text{dm}^3=22.7$, 表示 $V=22.7\text{ dm}^3$ 。

在作图时,坐标轴是数轴,上面标明的数字是纯数,所以坐标轴也要用物理量与其单位的比值表示。例如,将上面的实验数据作图,如图 0.1 所示。

图 0.1 中的纵坐标代表压力, $p/\text{kPa}=100$, 表示 $p=100\text{ kPa}$ 。同理,横坐标代表体积, $V/\text{dm}^3=22.7$, 表示 $V=22.7\text{ dm}^3$ 。

0.5.2 物理量的运算

物理化学中给出的一般都是量的方程,即表示物理量之间的关系。例如,理想气体的状态方程为

$$pV=nRT$$

这个方程表示理想气体的物质的量、温度、体积和压力之间的关系式,至于各个物理量选择什么单位,都不会影响这几个量之间的关系。

在运算物理量的方程时,必须代入完整的物理量,即包括物理量的数值和单位,一起进行运算,这样才能得到正确的结果。例如,已知 1 mol 理想气体在 298 K 和 100 kPa 时,计算气体所占有的体积。已知摩尔气体常量 $R=8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。计算有如下两种方法:

(1) 用物理量方程进行运算,即

$$V=\frac{nRT}{p}=\frac{1\text{ mol}\times 8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\text{ K}}{100\text{ kPa}}=0.0248\text{ m}^3$$

$$(2) \quad V=\frac{nRT}{p}=\left[\frac{1\times 8.314\times 298}{100\times 10^3}\right]\text{ m}^3=0.0248\text{ m}^3$$

方法(2)的计算比较简单,但每个物理量必须都严格使用 SI 单位。

还有一种方法是用数值方程式计算,即

$$V/\text{m}^3=\frac{n/\text{mol}\times R/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\times T/\text{K}}{p/\text{Pa}}=\frac{1\times 8.314\times 298}{100\times 10^3}=0.0248$$

$$V=0.0248\text{ m}^3$$

这几种计算结果完全等效,采取任何一种都可以。但是要注意,不能将 m^3 与

dm^3 搞错,也不能将 kPa 与 Pa 混淆。不可以在计算中都无单位,而在最后的答案中又出现单位。建议使用第(1)种计算方法。

0.6 关于标准压力

自 20 世纪 80 年代以来,压力的标准态作了两次变动。在 1986 年以前,标准压力为 1 atm 。1986 年,GB 3100~3102—86 规定,标准压力为 101.325 kPa , atm 这个压力单位已不再使用。这对热力学数据表并没有影响,因为 1 atm 与 101.325 kPa 完全相当。到 1993 年,GB 3100~3102—93 规定标准压力为 100 kPa ,这给运算带来了方便,但会影响与体积有关的一些热力学函数,如气体的标准摩尔熵和标准摩尔生成 Gibbs 自由能的数值(当然,影响不是太大)。本书所列的热力学函数表值是在标准压力为 100 kPa 时的数值。

通常所说的正常沸点或凝固点都是指在标准大气压力下的可逆相变的温度,即压力为 101.325 kPa 时,水的正常凝固点是 0°C ,正常沸点是 100°C 。现在有的教材将在 100 kPa 压力下的水的沸点或凝固点称为标准沸点或标准凝固点。由于现在用的是 100 kPa 压力下的标准热力学数据表,所以本书没有将正常沸点与标准沸点严格加以区分,在 100 kPa 压力下,水的凝固点粗略地取为 273 K ,沸点取为 373 K ,相应的焓变从标准热力学数据表上查阅。

第 1 章

气 体

1.1 低压气体的经验定律

- 波义耳定律
- Charles-Gay-Lussac 定律
- Avogadro 定律

1.2 理想气体及其状态方程

- 理想气体的微观模型
- 理想气体的状态方程

1.3 理想气体混合物

- 混合物组成表示法
- 道尔顿分压定律

- 阿马格分体积定律

1.4 真实气体的液化

- 液体的饱和蒸气压
- 临界状态
- 真实气体的 p - V_m 图

1.5 真实气体的状态方程

- van der Waals 方程
- van der Waals 方程的应用

科学家介绍之一 A. Avogadro

科学家介绍之二 J. D. van der Waals

1.1 低压气体的经验定律

核 心 内 容

1. 波义耳定律

在较低压力下,保持温度和气体物质的量不变,气体的体积与压力的乘积为常数,用公式表示为 $pV=C$ 。

2. Charles-Gay-Lussac 定律

在等压条件下,一定量气体的体积与热力学温度成正比,用公式表示为

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \cdots = C$$

3. Avogadro 定律

在相同温度和压力下,相同体积的任何气体所含有的气体分子数相同。

Avogadro 常量 $L=6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

1.1.1 波义耳定律

从 17 世纪中期开始,人们对低压下的气体作了大量的研究,发现在气体的 p 、 V 、 T 之间有一定的关系,比较典型的有三个经验定律,即波义耳(Boyle)定律、查理-盖·吕萨克(Charles-Gay-Lussac)定律和阿伏伽德罗(Avogadro)定律。

1662 年, R. Boyle(1627—1691, 英国化学家和自然哲学家)根据实验发现,在较低压力下,保持温度和气体物质的量不变,气体的体积与压力成反比,或者说气体的体积与压力的乘积为常数,这就是 Boyle 定律。Boyle 定律也称为气体的等温定律,用公式表示为

$$V \propto \frac{1}{p} \quad \text{或} \quad pV = C \quad (1.1)$$

式中, C 在 T 和 n 一定时,对任何气体均为常数,但压力增高,偏差也会随之加大。

1679 年,法国科学家马里奥特(Mariotte)也独立地发现了这个规律,故这个定律又称为 Boyle-Mariotte 定律。

1.1.2 Charles-Gay-Lussac 定律

法国物理学家 J. Charles(1746—1823)于 1787 年及法国物理学家和化学家 J. L. Gay-Lussac(1778—1850)于 1802 年分别研究了定压下一定量气体的体积与温度的关系,得到一条经验定律,称为 Charles-Gay-Lussac 定律,即在定压下,一定量气体的温度每升高 1°C ,其体积便增加它在 0°C 时体积的 $1/273.15$ 。Charles-Gay-Lussac 定律也称为气体的等压定律,用公式表示为

$$V = V_0 \left[1 + \frac{t/^{\circ}\text{C}}{273.15} \right] = V_0 \frac{273.15 + t/^{\circ}\text{C}}{273.15} \quad (1.2)$$

式中, t 是摄氏温度; V_0 是定量气体在 0°C 时的体积。如令

$$T/\text{K} = 273.15 + t/^{\circ}\text{C}$$

T 称为热力学温度, 单位为 K (Kelvin)。 0°C 时的热力学温度为 $T_0 = 273.15 \text{ K}$, 则式 (1.2) 可写为

$$V = V_0 \frac{T}{T_0}$$

V_0 和 T_0 为定值, 则 $V \propto T$, 或推广为

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = C \quad (1.3)$$

所以, Charles-Gay-Lussac 定律也可表示如下: 在等压条件下, 一定量气体的体积与热力学温度成正比。

1.1.3 Avogadro 定律

1811 年, Avogadro (1776—1856, 意大利化学家) 提出: 在相同温度和压力下, 相同体积的任何气体所含有的气体分子数相同。也有的表述为在相同温度和压力下, 1 mol 任何气体所占有的体积相同。用公式表示为

$$\frac{V}{n} = C \quad (T, p \text{ 一定}) \quad (1.4)$$

式中, n 是物质的量, 单位为 mol 。 C 在 T 、 p 一定时为常数, 就是摩尔体积 V_m 。该定律在提出时被认为是一种假设, 并未引起重视, 直至 1858 年, Avogadro 去世之后, 经过许多科学家的实验验证, 才被公认为定律。

物质的量 n 是一个十分重要的物理量, 它的定义是物系中指定的基本单元 (可以是分子、原子、离子或原子团, 可以是实际存在的也可以是想像的) 的数目 N 除以 Avogadro 常量 L , 用公式表示为

$$n = \frac{N}{L} \quad (1.5)$$

Avogadro 常量 $L = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

1.2 理想气体及其状态方程

核 心 内 容

1. 理想气体的微观模型

分子之间的相互作用和分子自身的体积可以忽略不计的气体称为理想气体, 或在任何温度和压力下都能严格服从状态方程 $pV = nRT$ 的气体称为理想气体。

2. 理想气体的状态方程

联系理想气体 p 、 V 、 T 三者关系的方程称为理想气体的状态方程,用公式表示为

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = RT$$

式中, R 称为摩尔气体常量,对任何理想气体都适用,其数值为 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

1.2.1 理想气体的微观模型

从微观角度看,气体分子之间的相互作用十分微弱,以致可以忽略不计,分子自身的体积与气体所占的体积相比小到可以忽略不计,这种气体称为理想气体。事实上,真正的理想气体是不存在的,只能看作是真实气体在压力趋近于零时的极限情况。

在计算精度要求不高时,将较高温度或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,也不致带来太大的误差。究竟在多高温或多低压力下,才能将真实气体作为理想气体处理,这要根据气体的性质决定。一般易液化的气体[如 $\text{NH}_3(\text{g})$ 等]适用的压力范围要窄一些,而难液化的气体[如 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{He}(\text{g})$ 等]则适用的压力范围要宽一些。

1.2.2 理想气体的状态方程

联系气体 p 、 V 、 T 三者关系的方程称为状态方程。从上述低压气体的三条经验定律,就可以得到理想气体的状态方程。

设一定量的某种气体从始态 (p_1, V_1, T_1) 变到终态 (p_2, V_2, T_2) ,分(1)、(2)两步进行,如图 1.1 所示。第(1)步,保持气体的温度不变而只改变压力,从 p_1, V_1, T_1 变到 p_2, V'_2, T_1 。根据 Boyle 定律,得

$$p_1 V_1 = p_2 V'_2 \quad (1)$$

第(2)步,保持压力不变,只改变温度,由 p_2, V'_2, T_1 变到终态 p_2, V_2, T_2 。根据 Charles-Gay-Lussac 定律得

$$\frac{V'_2}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (2)$$

从式(1)、式(2)中消去 V'_2 ,得

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (3)$$

由于始态和终态是任意指定的,所以式(3)可写成一般式

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \dots = C \quad \text{或} \quad pV = CT$$

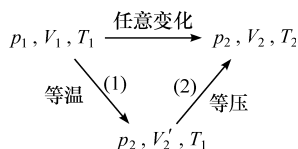


图 1.1 气体的状态变化

式中, C 是常数。若取气体的物质的量为 1 mol , 体积 V 为气体的摩尔体积 V_m , 常数 C 用 R 表示, 则得

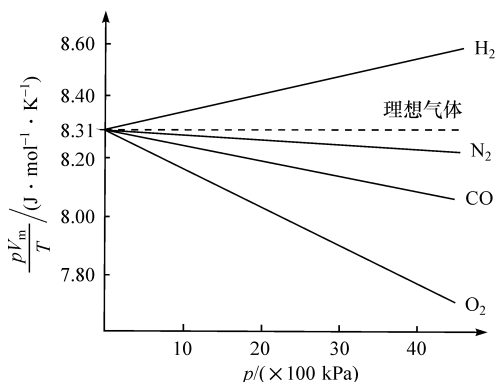
$$pV_m = RT \quad (1.6a)$$

若气体的物质的量为 n , 则 $V = nV_m$, 式(1.6a)可写为

$$pV = nRT \quad (1.6b)$$

式(1.6a)和式(1.6b)就是理想气体的状态方程, R 称为摩尔气体常量。这个状态方程是用气体在低压下的经验定律推导出来的, 如果升高压力或降低温度, 用这个状态方程计算的结果可能会与实验值产生偏差。所以也可以这样来定义理想气体, 即在任何温度和压力下, 都能严格服从这个状态方程的气体称为理想气体。对于一定量理想气体, 根据状态方程, p 、 V 、 T 三个变量中只有两个是独立的。

摩尔气体常量 R 对所有的理想气体都有相同的数值, 不会因气体性质的不同而不同。 R 的数值原则上可以测定一定量气体的 p 、 V 、 T 的数值来进行计算, 但是实验所用的都是实际气体, 当压力趋于零时, 气体体积又太大, 实验不容易进行, 所以常采用外推法来求出。取一定量气体, 在一定温度下测量气体的体积和压力, 以



$\frac{pV_m}{T}$ 对 p 作图, 将直线外推至

$\left[\frac{pV_m}{T} \right]_{p \rightarrow 0}$, 就可以得到比较精确的摩尔

气体常量 R 的数值。用同一种气体在不同温度下做实验, 或用不同的气体在同一温度下做实验, 都可以得到相同的结果, 如图 1.2 所示。

图 1.2 在同一温度下不同气体的实验结果

摩尔气体常量 R 的数值与 p 、 V 、 T 和 n 所取的单位有关。在学习物理化学课程中, 各物理量都应严格采用 SI 单位, 若压力的单位用 Pa(帕斯卡, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$), 体积的单位用 m^3 , 温度的单位用 K, 能量的单位用 J($1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$), 物质的量的单位用 mol, 当 $\left[\frac{pV_m}{T} \right]_{p \rightarrow 0}$ 时得到的摩尔气体常量 R 的数值为 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

通常为了比较气体的体积, 规定相同的温度和压力。以前的习惯用法是将 $p = 101.325 \text{ kPa}$ 、 $T = 273.15 \text{ K}$ 的状态称为标准状态(简称标态, 用 STP 表示)。在标准状态下, 1 mol 理想气体的体积为

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{101.325 \text{ kPa}} \\ &= 0.0224 \text{ m}^3 = 22.4 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

根据 Avogadro 定律, 在相同温度和压力下, 相同体积中所含有的气体分子数相

同,则气体状态方程中气体的量也可以用分子数 N 表示,得

$$pV = NkT \quad (1.7)$$

式中, $N = nL$, L 是 Avogadro 常量; $R/L = k$, k 是玻耳兹曼(Boltzmann)常量,有时用 k_B 表示。Boltzmann 常量 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (见附录 III)。 R 和 k_B 都是对任何气体都适用的常量。

【例 1.1】 若用管道输送甲烷(摩尔质量为 $16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$),设管内压力为 200 kPa,温度为 298 K,试求管道内甲烷的密度。设这时的气体仍可作为理想气体处理。

解 根据理想气体的状态方程

$$\begin{aligned} pV &= nRT = \frac{m}{M}RT \\ \rho &= \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \\ &= \frac{200 \times 10^3 \text{ Pa} \times 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} \\ &= 1.29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

(其中 $\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$, $\text{J} = \text{N} \cdot \text{m}$.)

1.3 理想气体混合物

核 心 内 容

1. 混合物组成表示法

理想气体混合物组成的表示法较常用的有:①B 的摩尔分数 x_B ;②B 的体积分数 ϕ_B ;③B 的质量分数 w_B 。它们都是量纲一的量,单位为 1。显然,所有组分的 x_B 、 ϕ_B 或 w_B 的加和都等于 1。

2. 道尔顿分压定律

理想气体混合物中某一组分 B 的分压等于该组分在同温、同体积的条件下单独存在时所具有的压力,混合物的总压等于各组分在相同温度和体积条件下所具有的分压之和。 $p = \sum_B p_B$, $\frac{p_B}{p} = x_B$ 。

3. 阿马格分体积定律

在一定的温度和压力下,理想气体混合物的总体积等于各纯组分 B 在相同温度和总压下所占有的分体积的加和。 $V = \sum_B V^*(B)$, $\frac{V^*(B)}{V} = x_B$ 。

1.3.1 混合物组成表示法

由于理想气体不考虑分子之间的引力,也不考虑气体分子自身所占的体积,所以

不同的理想气体混合在一起形成混合物时,其组成的表示方法比较简单,常用的有如下三种。

1. B 的摩尔分数 x_B

物质 B 的摩尔分数 x_B (或 y_B) 等于 B 的物质的量与混合物的物质的量之比。用公式表示为

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_B}{\sum_A n_A} \quad (1.8)$$

式中, x_B 是量纲一的量, 单位为 1, 也称作物质的量分数; $\sum_A n_A$ 表示混合物中所有物质的物质的量的加和。显然, 所有物质的摩尔分数之和等于 1, 即 $\sum_B x_B = 1$ 。

在气-液平衡共存的系统中, 液态混合物的组成用 x_B 表示, 气态混合物的组成用 y_B 表示。

2. B 的体积分数 ϕ_B

物质 B 的体积分数 ϕ_B 等于混合前纯 B 的体积与混合前各纯组分体积总和之比。用公式表示为

$$\phi_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{x_B V_m^*(B)}{\sum_A x_A V_m^*(A)} \quad (1.9)$$

式中, $V_{m,A}^*$ 是纯物质 (用 * 号表示) A 在相同温度和压力下的摩尔体积。 ϕ_B 也是量纲一的量, 单位为 1。显然 $\sum_B \phi_B = 1$ 。

3. B 的质量分数 w_B

物质 B 的质量分数等于物质 B 的质量与混合物的质量之比。用公式表示为

$$w_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m(B)}{\sum_A m(A)} \quad (1.10)$$

式中, w_B 也是量纲一的量, 单位为 1。显然 $\sum_B w_B = 1$ 。

1.3.2 道尔顿分压定律

1810 年左右, 英国化学家道尔顿 (Dalton) 发现, 在理想气体混合物中, 某一组分 B 的分压 p_B 等于该组分在同温、同体积的条件下单独存在时所具有的压力, 混合物的总压等于各组分在相同的温度和体积条件下所具有的分压之和, 这就是 Dalton 分压定律。用公式表示为

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

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_k = \sum_B p_B$$

$$\frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n} = x_B \quad (1.11)$$

式中, p_B 是物质 B 的分压; p 是混合物的总压; n_B 是理想气体混合物中组分 B 的物质的量; n 是混合物总的物质的量; x_B 是物质 B 的摩尔分数, 也称为 B 的物质的量分数。这些公式都可以作为 Dalton 分压定律的表示式, 但式(1.11)用得较多。

Dalton 分压定律是气体具有理想气体性质的必然结果。设气体混合物中 B 组分的分压为 p_B , 混合物的总压为 p , 利用理想气体的状态方程, 得

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

所以 Dalton 分压定律要在相同的温度和相同的体积下才能使用, 原则上只适用于理想气体的混合物。但对于非理想气体混合物, 在压力不太高时也近似可以使用。

【例 1.2】 设空气的组成近似可表示为氧的摩尔分数 $x(\text{O}_2) = 0.21$, 氮的摩尔分数为 $x(\text{N}_2) = 0.79$ 。求在一定温度下, 当大气压力为 100 kPa 时, 氧气和氮气的分压。

解 根据 Dalton 分压定律

$$x_B = \frac{p_B}{p}$$

有

$$p(\text{O}_2) = x(\text{O}_2) p = 0.21 \times 100 \text{ kPa} = 21 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = x(\text{N}_2) p = 0.79 \times 100 \text{ kPa} = 79 \text{ kPa}$$

【例 1.3】 现有一含有水蒸气的天然气混合物, 温度为 300 K, 压力为 104 kPa。已知在此条件下, 水蒸气的分压为 3.2 kPa。试求水蒸气和天然气的摩尔分数。

解 水蒸气的摩尔分数 $x(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ 为

$$x(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{p(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}{p} = \frac{3.2 \text{ kPa}}{104 \text{ kPa}} = 0.031$$

$$x(\text{天然气}) = 1 - x(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 1 - 0.031 = 0.97$$

1.3.3 阿马格分体积定律

在一定的温度和压力下, 理想气体混合物的总体积 V 等于各纯组分 B 在相同温度和相同总压力 p 下所占有的分体积 $V^*(\text{B})$ 之和, 这就是阿马格 (Amagat) 分体积定律。用公式表示为

$$V = \sum_B V^*(\text{B}) \quad \text{或} \quad \frac{V^*(\text{B})}{V} = \frac{n_B}{n} = x_B \quad (1.12)$$

式中, $V^*(\text{B})$ 是纯组分 B 的体积; n_B 和 n 分别是混合物中组分 B 的物质的量和混合物总的物质的量; V 是理想气体混合物的总体积; x_B 是组分 B 的摩尔分数。

Amagat 分体积定律是气体具有理想气体性质的必然结果。设气体混合物中 B

组分的体积为 $V^*(\text{B})$, 混合物的总体积为 V , 利用理想气体的状态方程, 得

$$\frac{V^*(\text{B})}{V} = \frac{n_{\text{B}} RT/p}{\sum_{\text{B}} n_{\text{B}} RT/p} = \frac{n_{\text{B}}}{n} = x_{\text{B}}$$

所以 Amagat 分体积定律必须在相同的温度和相同的压力下才能使用。原则上分体积定律只适用于理想气体的混合物, 对非理想气体混合物在低压下可近似适用。压力增大, 混合前后气体的体积要发生变化, 这时要使用偏摩尔体积的概念(见第 4 章), 该定律不再适用。

【例 1.4】 将 1.0 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 和 3.0 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 放入温度为 298 K、容积为 10.0 dm^3 的容器中, 形成理想气体混合物。试求容器的总压和两种气体的分压及分体积。

解 容器中含气体总的物质的量为

$$n = n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2) = (1.0 + 3.0) \text{ mol} = 4.0 \text{ mol}$$

氮气和氧气的摩尔分数分别为

$$x(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{n} = \frac{1.0 \text{ mol}}{4.0 \text{ mol}} = 0.25$$

$$x(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n} = \frac{3.0 \text{ mol}}{4.0 \text{ mol}} = 0.75$$

容器总压 p 为

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{4.0 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{10.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 991 \text{ kPa}$$

则两种气体的分压和分体积分别为

$$p(\text{N}_2) = x(\text{N}_2)p = 0.25 \times 991 \text{ kPa} = 248 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = x(\text{O}_2)p = 0.75 \times 991 \text{ kPa} = 743 \text{ kPa}$$

$$V(\text{N}_2) = x(\text{N}_2)V = 0.25 \times 10.0 \text{ dm}^3 = 2.5 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{O}_2) = x(\text{O}_2)V = 0.75 \times 10.0 \text{ dm}^3 = 7.5 \text{ dm}^3$$

1.4 真实气体的液化

核 心 内 容

1. 液体的饱和蒸气压

在一定的温度下, 某液体的蒸发与蒸气凝聚的速率相等, 这种气-液平衡时蒸气的压力称为该液体在该温度时的饱和蒸气压。饱和蒸气压是物质自身的性质, 其数值随温度的变化而变化。当饱和蒸气压等于外界压力时, 液体就沸腾, 这时的温度称为沸点。外压为 101.3 kPa 时的沸点称为正常沸点。

2. 临界状态

每种液体都有一个特殊温度, 在这个温度之上无论用多大压力都无法将蒸气液化, 这个温度称为临界温度, 这时系统所处的状态称为临界状态。临界温度

和压力以上的超临界流体既具有液体的密度,其扩散能力又与气体相仿,在萃取和反应等方面有特殊用途。

3. 真实气体的 p - V_m 图

在一般真实气体的 p - V_m 图中,在临界温度以下,等温线的变化规律如下:开始时气体的摩尔体积随压力的增高而变小,当有液相出现时,等温线上出现气-液两相平衡的水平线段,当气相消失后,由于液体的可压缩性小,等温线变得很陡。

随着温度的升高,气-液两相平衡的水平线段不断变短,最后缩为一点,这就是临界点。系统在临界点处对应的参数都是临界参数,如 T_c 、 p_c 和 $V_{m,c}$ 等。高于临界温度的等温线上不可能再有液相出现。

1.4.1 液体的饱和蒸气压

根据理想气体的微观模型,气体分子之间的相互作用力是可以忽略不计的,所以理想气体在任何温度、任何压力下都不能被液化。而真实气体的分子之间是有相互作用力的,随着分子间距离的减小,分子之间引力增加,所以在降温或加压的情况下,真实气体有可能被液化。

如果将某纯液体放在一个密闭的真空容器内,这时液体不断蒸发为蒸气,然后蒸气也开始凝聚为液体。在一定温度下,当蒸发与凝聚的速率相等时,这种动态平衡称为气-液平衡。这时的液体称为饱和液体,蒸气称为该液体的饱和蒸气,蒸气的压力称为该液体在该温度下的饱和蒸气压。显然,温度不同,饱和蒸气压的数值也不同,温度越高,相应的饱和蒸气压就越大。饱和蒸气压是物质自身的性质,在相同温度下,不同物质的饱和蒸气压的值显然是不同的。例如,在 293 K 时,水的饱和蒸气压为 2.34 kPa,而乙醇的饱和蒸气压为 5.67 kPa,而 Hg(l) 的饱和蒸气压只有 0.16 Pa。常见液体的饱和蒸气压随温度的变化值有化学数据表可查。例如, $\text{H}_2\text{O(l)}$ 在不同温度下的饱和蒸气压如表 1.1 所示。

表 1.1 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 在不同温度下的饱和蒸气压

$t/^\circ\text{C}$	-10	-5	0.0	20	40	100	110
p_s/kPa	0.286	0.422	0.611	2.338	7.376	101.325	143.26

饱和蒸气压的值随着温度的上升而迅速增加,在密闭容器内液体是不会沸腾的,只是饱和蒸气压随着温度的升高而增大。这时液体的密度由于温度的升高而变小,而蒸气的密度由于压力的增大而变大,当液体的密度与蒸气的密度相等时,气-液界面消失,成为一相,这就是临界状态。

液体处于开口的容器内,与周围的大气接触,当蒸气的压力等于外界的大气压力时,液体就沸腾,这时的温度称为该液体的正常沸点。显然,在相同温度下,蒸气压高的液体其沸点就低;反之,蒸气压低的液体沸点就高。例如,在大气压力为 101.325 kPa

时,水的沸点是 373.5 K,而乙醇的沸点是 351.3 K。液体的沸点随外压的改变而改变,外压降低,沸点也随之下降。例如,水在海平面上(压力为 101.3 kPa)的沸点为 373 K,而在青藏高原上,随着海拔的升高,气压不断下降,水的沸点也不断降低,以致煮不熟鸡蛋和米饭,必须改用高压锅才行。

1.4.2 临界状态

液体的饱和蒸气压随着温度的升高而增大,也就是说,温度越高,使蒸气液化所需的压力越大。但这不是无止境的,每种液体都有一个特殊温度,在这个温度之上,无论用多大压力都无法将蒸气液化,这个温度称为临界温度(critical temperature),用 T_c 表示。这时系统所处的状态称为临界状态,相应的饱和蒸气压称为临界压力,用 p_c 表示。物质的摩尔体积称为临界摩尔体积,用 $V_{m,c}$ 表示。

温度和压力略高于临界点的状态称为超临界状态,这时物质的气态与液态混为一体,无法区分,气体与液体的摩尔体积相同,它既不能算是液体,又不能算是气体,所以称之为超临界流体。这种流体具有液体的密度,有很强的溶解能力,而黏度又与气体相似,有很强的扩散能力,所以超临界流体在萃取和特殊反应方面有广泛的用途。目前 CO_2 的超临界流体用得较多,因为 CO_2 的临界温度是 304.5 K,临界压力是 74×10^5 Pa,比较容易达到,而且低毒、无味,价格便宜又容易与被萃取物分离,所以已广泛用来提取天然植物中的有效药用或保健用的成分及油脂等。

1.4.3 真实气体的 p - V_m 图

图 1.3 是一般真实气体在等温条件下,压力 p 与摩尔体积 V_m 之间的关系示意图。

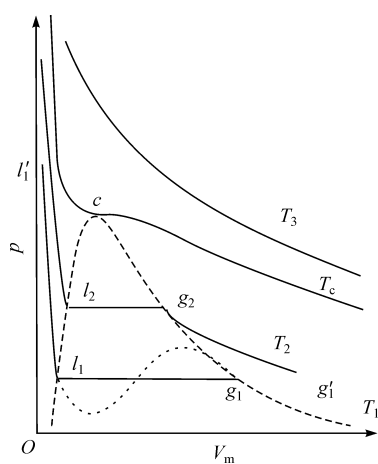


图 1.3 真实气体在不同温度时的 p - V_m 示意图

对不同的物质,图的形状会有差异,但变化的基本规律是相同的。图 1.3 中用 T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_c 所标示的曲线分别是在该温度下的等温线, T_c 指的是临界温度。这些温度由低到高的次序是 $T_1 < T_2 < T_c < T_3$ 。

在临界温度以下,以温度为 T_1 的等温线为例。如果将蒸气置于恒温为 T_1 的带有活塞的气缸内,设蒸气起始状态的压力和摩尔体积处于图 1.3 的 g'_1 点。等温下对活塞加压,随着压力的增高,蒸气的摩尔体积变小,蒸气状态的变化如曲线 $g'_1 g_1$ 所示。到达 g_1 点时,气缸内开始有液相出现,这时的压力是在 T_1 温度下液体的饱和蒸气压。如果使压力略大于该饱和蒸气压,则蒸气将不断凝聚为液体。这时蒸气逐渐减少,液体不断