

# 第1章 气体与液体

## 1.0 引言

## 1.1 气体

1.1.1 理想气体定律

1.1.2 理想气体状态方程的应用

1.1.3 混合气体分压定律

1.1.4 实际气体和 Van der Waals 方程

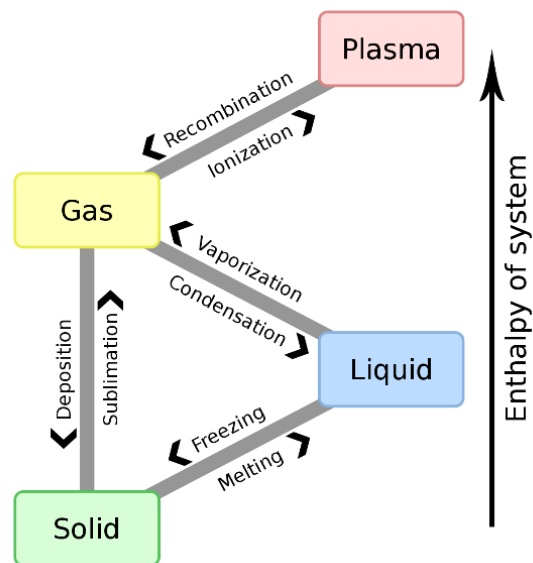
## 1.2 液体

1.2.1 气体的液化

1.2.2 液体的气化：蒸发、沸腾

## 1.3 液固转化与平衡

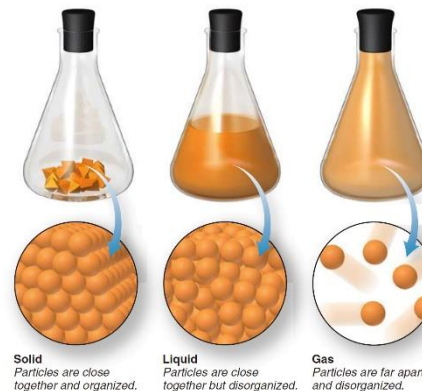
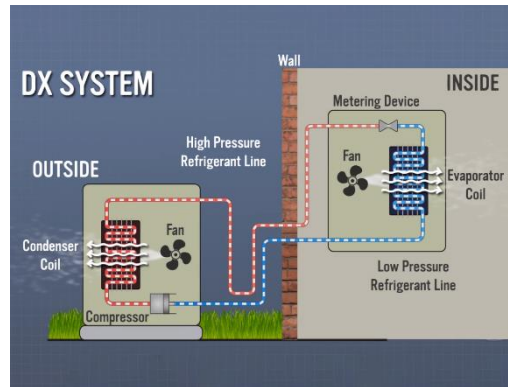
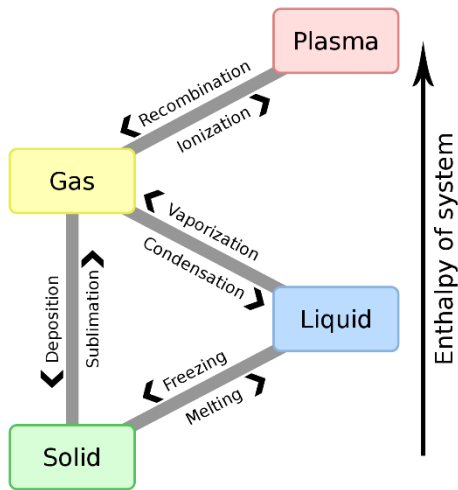
## 1.4 水的相图



# 1.0 引言

3种不同的聚集状态：气态、液态、固态

等离子体由离子、电子以及未电离的中性粒子的集合组成，整体呈中性的物质状态



分子间作用力：？  
密度：？（有例外）  
分子本身所占体积：？

另外2种聚集状态（玻色-爱因斯坦凝聚态 + 费米子凝聚态）？

# 1.1.1 理想气体定律

气体研究起来相对简单，尤其是不用考虑分子间相互作用的时候

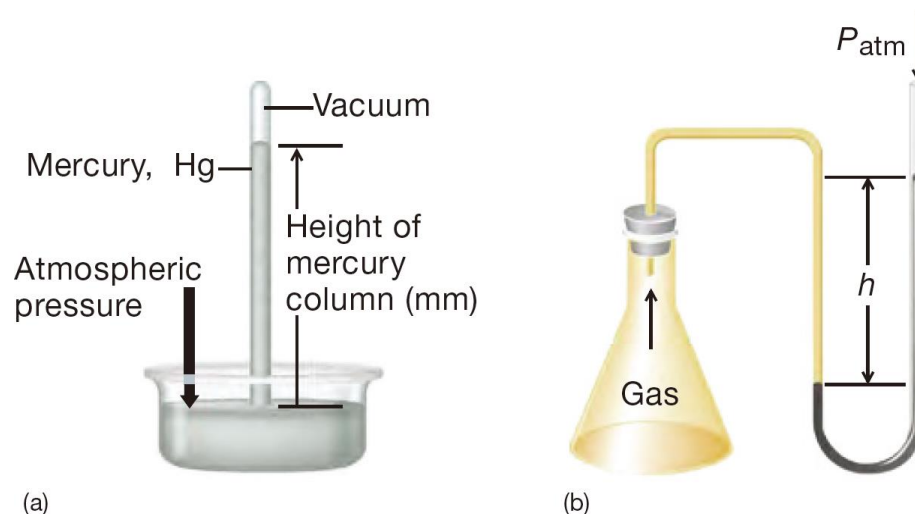
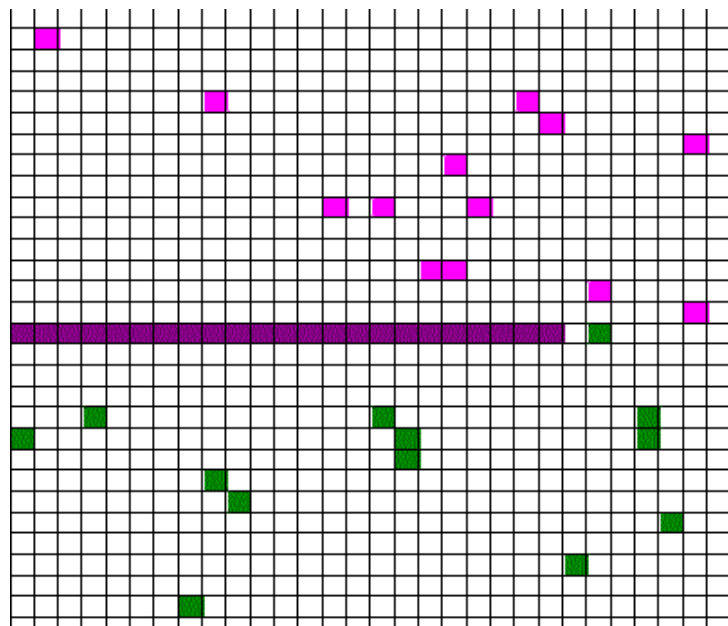


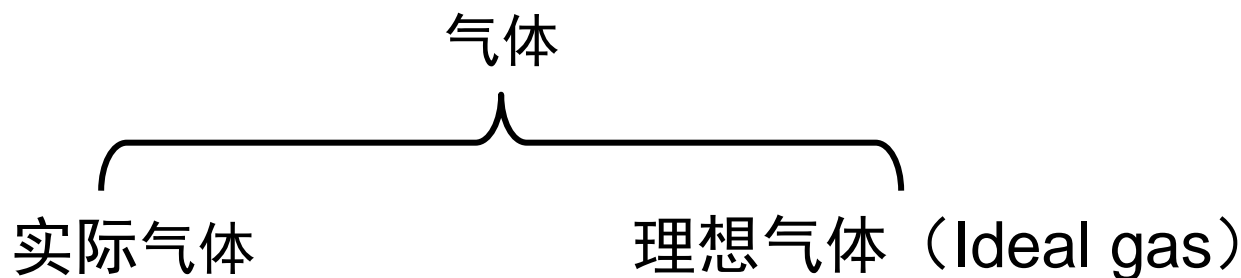
Figure 10.1.2 Measuring pressure using (a) a barometer and (b) a manometer

压力的产生源于碰撞器壁

大气压力 = 760 mmHg

**气体的一般性质：** 气体的扩散、气体的压缩性、气体的热胀冷缩、气体的液化等 （举例说明）

# 1.1.1 理想气体定律



理想气体的两点基本假设：

1. 分子间距离很远，相互作用力忽略不计，即分子间没有作用力
2. 分子自身的体积很小，与气体所占体积相比，可忽略不计，即分子没有体积

已知在标准状态下 $\text{N}_2$ 分子的直径为0.36 nm

## 1.1.1 理想气体定律

$\text{N}_2$ 分子的直径约为0.36 nm，则1 mol  $\text{N}_2$ 本身的体积为：

$$6.02 \times 10^{23} \times (4/3) \times 3.14 \times (0.18 \times 10^{-9})^3 = 1.47 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

而1 mol  $\text{N}_2$ 所占的体积为22.4 L =  $2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$

$$1.47 \times 10^{-5} / (2.24 \times 10^{-2}) = 0.656 / 1000$$

1 L气体中分子所占体积不到0.5 mL

理想气体不存在，但通常条件下（压力不太高、温度不太低），  
可把实际气体近似看作理想气体。

# 1.1.1 理想气体定律

19世纪中叶：克拉伯龙（Clapeyron）方程

The diagram shows the equation  $pv=nRT$  in red. Lines connect the variables to their labels: '压力' (Pressure) to 'p', '物质的量' (Amount of substance) to 'n', '温度' (Temperature) to 'T', and '体积' (Volume) to 'v'. The label '摩尔气体常数' (Molar gas constant) is placed below 'R', with '常数' (constant) in orange.

压力          物质的量          温度

$pv=nRT$

体积          摩尔气体常数

1. 四个变量、一个常量

2. 国际单位：mol、Pa、 $m^3$ 、K

3. 其它形式  $pV = \frac{m}{M}RT$      $p = \frac{\rho}{M}RT$

## 1.1.1 理想气体定律

$$pV = nRT \quad R \text{ — 摩尔气体常数}$$

在STP下,  $p=101325 \text{ Pa}$ ,  $T=273.15 \text{ K}$ ,  $n=1.000 \text{ mol}$  时,

$$V_m = 22.414 \text{ L} = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1.000 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.3149 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.3149 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

需要掌握不同单位间的换算

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 101 \text{ kPa} \approx 0.1 \text{ MPa}$$

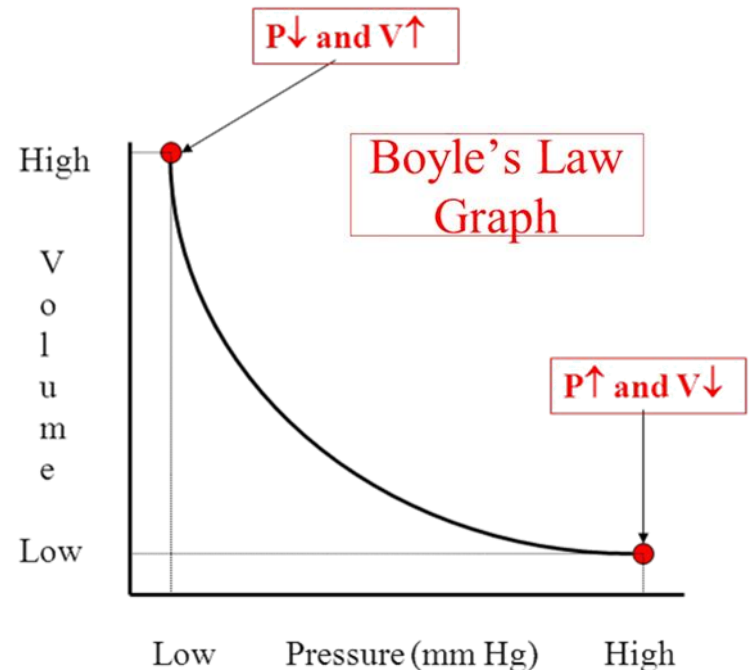
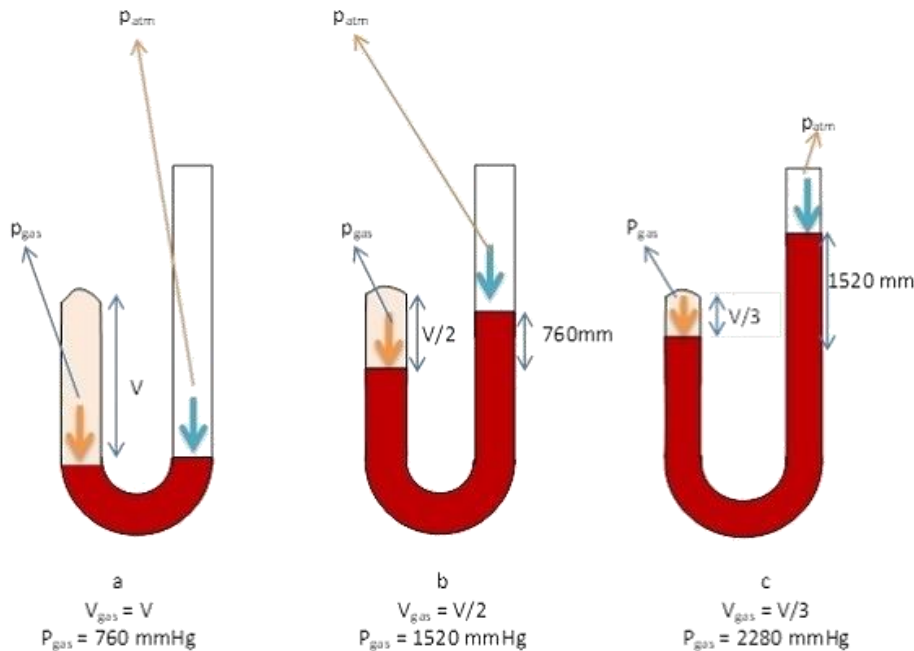
$$1 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 = 1 \text{ J} = 0.239 \text{ cal}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

# 1.1.1 理想气体定律

17世纪中叶：波义耳（Robert Boyle）气体定律：温度恒定时，一定量气体所受压力（ $p$ ）与气体体积（ $V$ ）的乘积为恒量，即

$$pV = \text{恒量}$$





## 1.1.1 理想气体定律

18世纪末：查理（J. Charles）和盖·吕萨克（J. Gay-Lussac）  
气体定律：压力恒定时，一定量气体的体积（V）与它的热力学温标（T）成正比即

$$V/T = \text{恒量}$$

Charles和Gay-Lussac都是氢气球研究者，他们用热空气、氢气来填充气球。1783年，Charles 曾坐过第二个载人离开地面的气球。1804年，Gay-Lussac单独乘坐氢气球飞到7 Km高空，保持最高高度记录长达50年



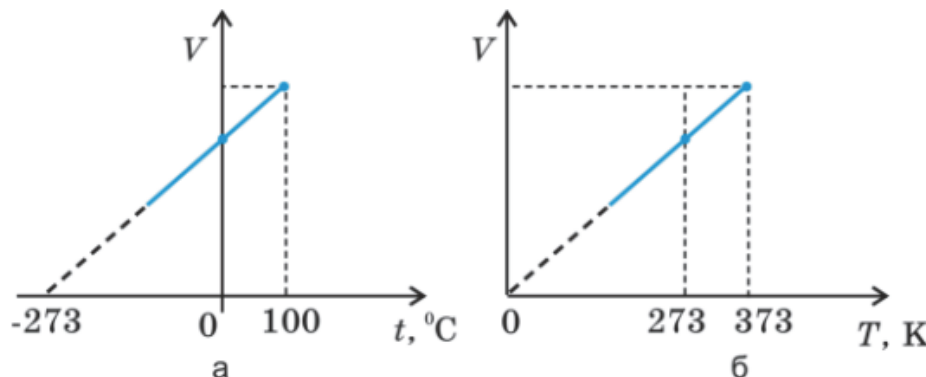
飞屋环游记

# 1.1.1 理想气体定律

实验现象：压力不太大时，气体随温度的膨胀率都是一样的，而且都是摄氏温度的线性函数

$$V_t = V_0(1+t/273)$$

V (mL)	T (°C)	T (K)
546	273	546
373	100	373
274	1	274
273	0	273
272	-1	272
173	-100	173
0	-273	0



气体温度与压力

热力学温标是19世纪物理学家Clausius和Kelvin在建立热力学第二定律时引出的概念，是国际单位制7个基本单位之一。中文单位名称“开尔文”，符号“K”。

$$T/K = t/^{\circ}\text{C} + 273.15 \quad \longrightarrow \quad V_t = V_0 T/273$$

压力恒定时，一定量气体的体积与它的热力学温标成正比即

$$V/T = \text{恒量}$$

# 1.1.1 理想气体定律

19世纪，法国科学家Clapeyron综合波义耳定律( $pV = \text{恒量}$ )和查理定律( $V/T = \text{恒量}$ )，把描述气体状态的3个参量 $p$ ,  $V$ ,  $T$ 归并于一个方程式。

基本方法是：将从 $p_1, V_1, T_1$ 到 $p_2, V_2, T_2$ 的过程分解为2个步骤：

- (1) 等温变化——从 $p_1, V_1, T_1$ 到 $p_2, V, T_1$        $p_1 V_1 = p_2 V$
- (2) 等压变化——再从 $p_2, V, T_1$ 到 $p_2, V_2, T_2$        $V/T_1 = V_2/T_2$

上述两个方程式相乘，即可得到

$$p_1 V_1 V/T_1 = p_2 V V_2/T_2 \quad \longrightarrow \quad p_1 V_1/T_1 = p_2 V_2/T_2 = \text{恒量} (R)$$

到19世纪末，人们才普遍使用现在形式的理想气体状态方程式，也叫Clapeyron方程       $pV = nRT$

(1 mol气体为 $R$ ,  $n$  mol则为 $nR$ ,  $R$ 为摩尔气体常数)

## 1.1.2 理想气体状态方程的应用

1. 计算 $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $n$ 中的任意物理量

$$pV = nRT$$

用于温度不太低，压力不太高的真实气体

2. 确定气体的摩尔质量

$$pV = nRT$$

$$pv = \frac{m}{M}RT$$

$$n = m/M$$

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

## 1.1.2 理想气体状态方程的应用

### 3. 确定气体的密度

$$pV = nRT$$

$$\rho = m/V$$

$$n = m/M$$

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

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

$$\rho = pM/RT$$

## 1.1.2 理想气体状态方程的应用

例1.某气体在293 K和 $9.97 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时占有体积 $0.19 \text{ dm}^3$ ，质量为 $0.132 \text{ g}$ 。试求该气体的摩尔质量，并指出它可能是何种气体。

解：由理想气体状态方程  $pV = nRT = \frac{m}{M}RT$  得，

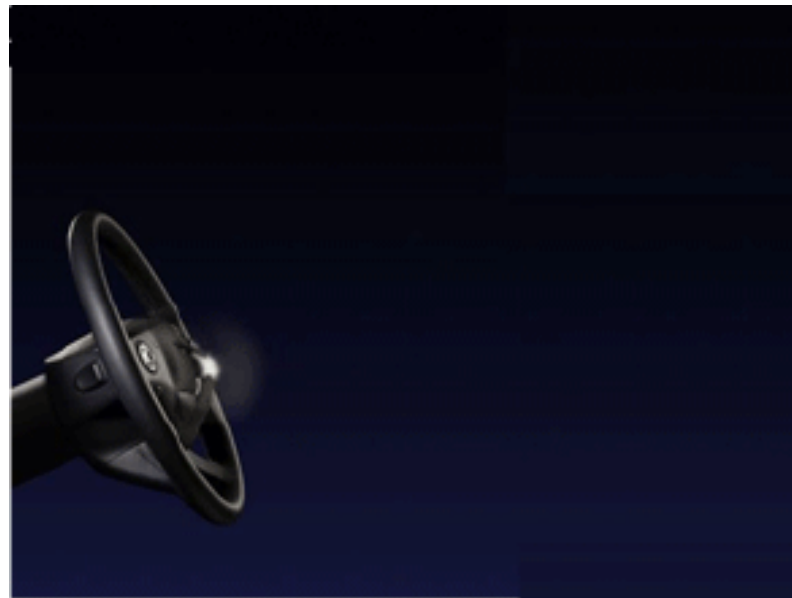
$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0.132 \text{ g} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{9.97 \times 10^4 \text{ Pa} \times 0.19 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \approx 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此气体的摩尔质量为17，可能为  $\text{NH}_3$ 。

公式变换  
单位换算

记住 $pV = nRT$ 国际单位为：Pa、 $\text{m}^3$ 、mol、K时， $R = 8.314$

## 1.1.2 理想气体状态方程的应用



为了行车的安全，可在汽车中装备上空气袋，防止碰撞时司机受到伤害。这种空气袋是用氮气充胀起来。

所用的氮气是由叠氮化钠与三氧化二铁在火花的引发下反应



## 1.1.2 理想气体状态方程的应用

例：在25.0 °C、748 mmHg下，要产生75.0 L的N<sub>2</sub>，计算需要叠氮化钠的质量。



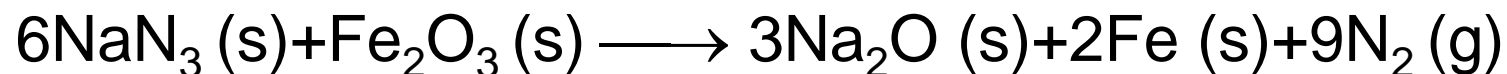
解：根据化学反应方程式所显示出的 $n(\text{NaN}_3)$ 与 $n(\text{N}_2)$ 的数量关系，可以求出 $m(\text{NaN}_3)$ 。

$$p = 748 \text{ mmHg} = 99.7 \text{ kPa} \quad T = 298 \text{ K} \quad V = 75.0 \text{ L} = 75.0 \text{ dm}^3$$

$$n_{\text{N}_2} = pV/RT = 99.7 \text{ kPa} \times 75.0 \text{ dm}^3 / (8.31 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 3.02 \text{ mol}$$



## 1.1.2 理想气体状态方程的应用



6 mol

9 mol

3.02 mol

$$M_r(\text{NaN}_3) = 65.0$$

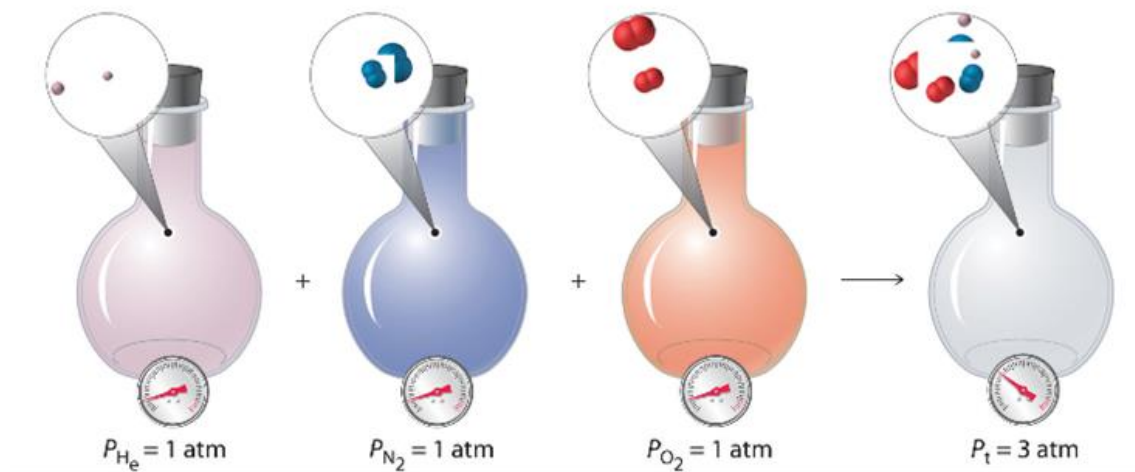
$$m(\text{NaN}_3) = 65.0 \times 3.02 \times 6 / 9 = 131 \text{ g}$$

注意有效数字的问题

# 1.1.3 混合气体分压/体积定律

**组分气体：**理想气体混合物中每一种气体（无化学反应）

**分压力：**恒温条件下，混合气体中每一组分气体单独占有整个混合气体容积时所产生的压力，称为该组分气体的分压力（**相同V和T**）



**分体积：**所谓分体积就是指气体混合物中的任一组分单独存在于气体混合物所处的温度、压力条件下所占有的体积（**相同 $p$ 和T**）

# 1.1.3 混合气体分压/体积定律

## 道尔顿（Dalton）分压定律（1807）

在温度与体积恒定时，混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和。气体的分压力等于总压力乘气体的摩尔分数。



英国化学家道尔顿  
(1766-1844)

## 阿玛格（Amagat）分体积定律（1880）

在温度与压力恒定时，混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。气体的分体积等于总体积乘气体的摩尔分数。

# 1.1.3 混合气体分压/体积定律

在一定  $T$ 、 $V$  下，理想气体  $A$ 、 $B$  的混合

单独

$$\text{气体 A: } P_A = n_A(RT/V)$$

$$\text{气体 B: } P_B = n_B(RT/V)$$

$T$ 、 $V$

$n_A$

$P_A$

$n_B$

$P_B$

$P_{\text{总}}$

$$P_{\text{总}} = P_A + P_B = (n_A + n_B)(RT/V)$$

混合后

$$\therefore P_A / P_{\text{总}} = n_A / (n_A + n_B) = n_A / n_{\text{总}}$$

$$\therefore P_A = (n_A / n_{\text{总}}) P_{\text{总}}$$

$$V_{\text{总}} = V$$

$$P_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT \quad P_A V = n_A RT \quad P_B V = n_B RT$$

# 1.1.3 混合气体分压/体积定律

在一定  $T$ 、 $P$  下，理想气体 A、B 的混合

单独

气体 A:  $V_A = n_A(RT/P)$

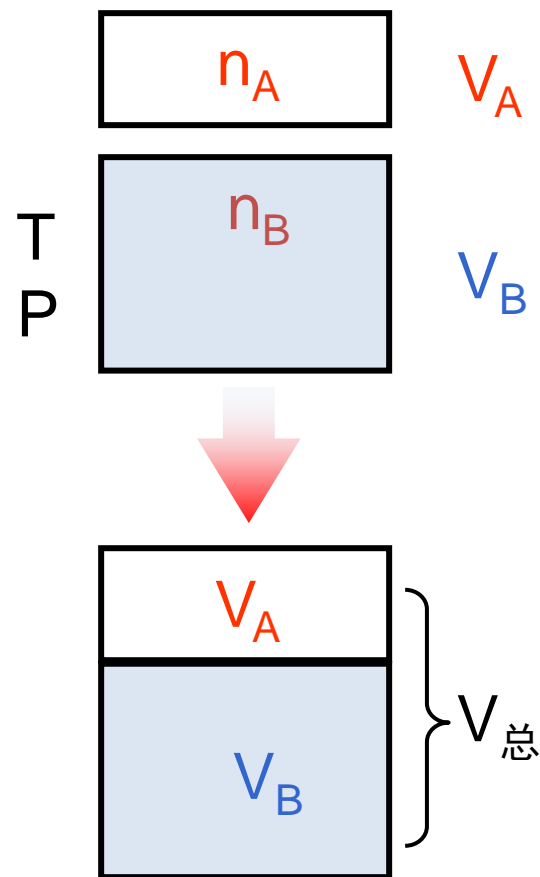
气体 B:  $V_B = n_B(RT/P)$

混合后

$$V_{\text{总}} = V_A + V_B = (n_A + n_B)(RT/P)$$

$$V_A/V_{\text{总}} = n_A/(n_A + n_B) = n_A/n_{\text{总}}$$

$$\therefore V_A = (n_A/n_{\text{总}})V_{\text{总}}$$



$$P V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT$$

$$P V_A = n_A RT$$

$$P V_B = n_B RT$$

# 1.1.3 混合气体分压/体积定律

例题：A、B两种气体在一定温度下，在一容器中混合，混合后下面表达式是否正确？

1  $P_A V_A = n_A RT$

否

2  $P_{\text{总}} V = n_A RT$

否

3  $P_{\text{总}} V_A = n_A RT$

是

4  $P_A V = n_A RT$

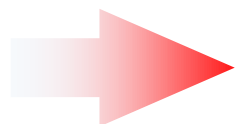
是

5  $P_A (V_A + V_B) = n_A RT$

是

6  $(P_A + P_B) V_A = n_A RT$

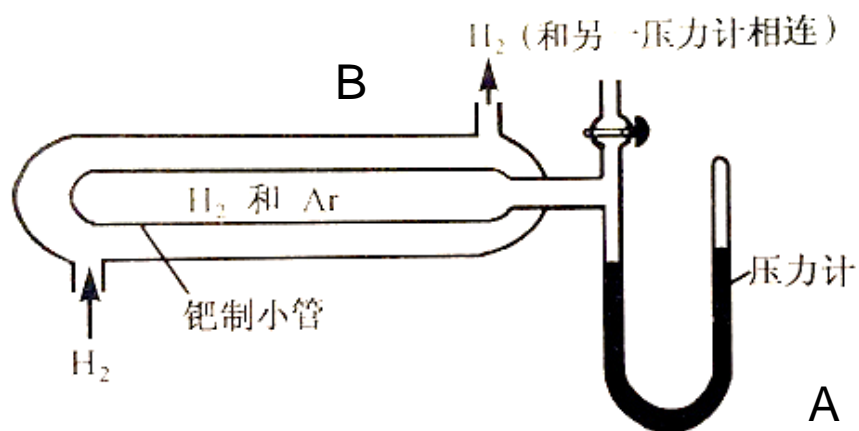
是



$$P_{\text{总}} V_{\text{分}} = P_{\text{分}} V_{\text{总}} = n_{\text{分}} RT$$

# 1.1.3 混合气体分压/体积定律

## 混合气体分压定律的实验验证：



1. 钯(Pd)制小管可以允许 $\text{H}_2$ 透过，但不允许Ar透过；
2. 先在内管中通入一定量Ar，其压力可由压力计A测出 $p_{\text{Ar}}$
3. 通入一定量 $\text{H}_2$ ， $\text{H}_2$ 可透过钯管壁与Ar混合，压力计B测量外管 $\text{H}_2$ 压力，即是混合气体中 $\text{H}_2$ 的分压 $p_{\text{H}_2}$ ；
4. 此时压力计A可测出混合气体总压力 $p$

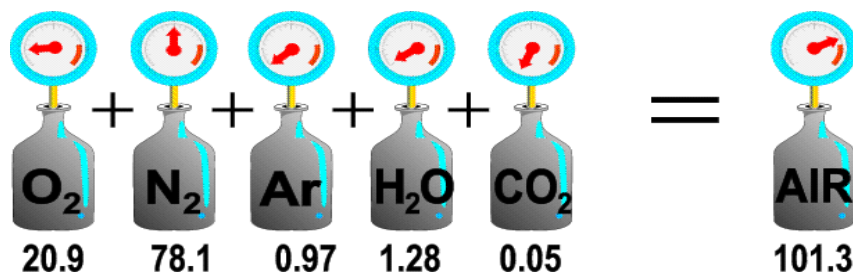
实验结果：  $p = p_{\text{Ar}} + p_{\text{H}_2}$

# 1.1.3 混合气体分压/体积定律

1. 空气中氧气和氮气的分压？

氮气分压  $0.78 \text{ atm} \approx 0.8 \text{ atm}$ ,

氧气分压  $0.21 \text{ atm} \approx 0.2 \text{ atm}$



2. 潜入水中每深入10米增加1 atm压力，水深10米时的空气总压为2 atm。水深90米时总压为10 atm，其中氮气分压为8 atm，氧气分压为2 atm。

氮气在8 atm时会致人产生严重的“氮麻醉”，且氧气分压在2 atm时，与在2 atm下使用纯氧一样使人产生氧气中毒的危险（呼吸30分钟会致人死亡）。





## 1.1.3 混合气体分压/体积定律

在深海潜水时如以氧气2%、氮气8%、氦气90%的混合气体在90米的深度呼吸时，总压为10 atm，各气体的分压为：

氧气分压  $0.02 \times 10 = 0.2 \text{ atm}$

氮气分压  $0.08 \times 10 = 0.8 \text{ atm}$

氦气分压  $0.90 \times 10 = 9.0 \text{ atm}$

气体总压  $0.2 + 0.8 + 9.0 = 10 \text{ atm}$



氧气和氮气的分压和大气压力下完全相等，所以不发生氧气中毒及氮麻醉，氦气在一定限度的压力下对人不会产生伤害，因此氦气被使用于深海潜水。

## 1.1.4 实际气体和 Van der Waals 方程

### 实际气体与理想气体的偏差

理想气体状态方程仅在温度不太低、压力不太高的条件下适合于实际气体。

产生偏差的主要原因是：

- ①气体分子本身的体积的影响；
- ②分子间作用力的影响。

$\text{N}_2$ 分子的直径约为0.36 nm，则1 mol  $\text{N}_2$ 本身的体积为：

$$6.02 \times 10^{23} \times (4/3) \times 3.14 \times (0.18 \times 10^{-9})^3 = 1.47 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

而1 mol  $\text{N}_2$ 所占的体积为22.4 L =  $2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$

$$1.47 \times 10^{-5} / (2.24 \times 10^{-2}) = 0.656/1000$$

1 L气体中分子所占体积不到0.5 mL

假设 $p$ 由1 atm增加到100 atm，1 mol  $\text{N}_2$ 所占的体积变为0.224 L =  $2.24 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

$$0.656/1000 \rightarrow 65.6/1000$$

## 1.1.4 实际气体和 Van der Waals 方程

理想气体:  $pV = nRT$  实际气体:  $Z = pV/nRT$

$Z$  称为压缩系数, 理想气体时  $Z = 1$

两种偏离因素的影响:

- 1) 分子内聚力使气体分子对器壁碰撞产生的压力减小, 也就是实测的压力要比理想状态的压力小些, 因此  $Z = pV/nRT < 1$ ;
- 2) 由于分子占有一定的空间体积, 所以实测体积总是大于理想状态, 因此  $Z = pV/nRT > 1$ 。

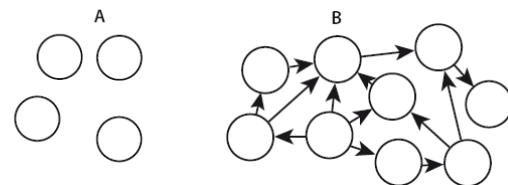
实际上两种因素同时存在,

当分子的吸引力因素起主要作用时,  $Z < 1$

当体积因素比较突出时,  $Z > 1$

当两个因素恰好相抵消时,  $Z = 1$

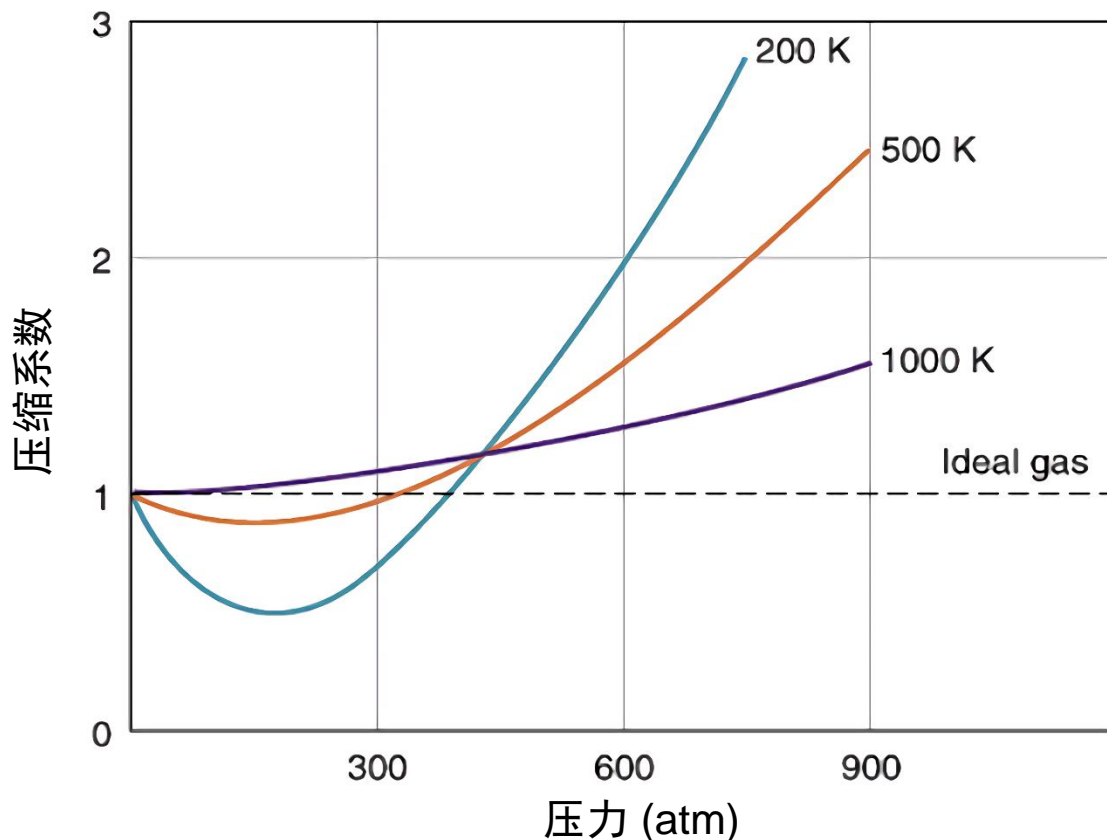
但并非理想气体。



气体分子的内聚力

## 1.1.4 实际气体和 Van der Waals 方程

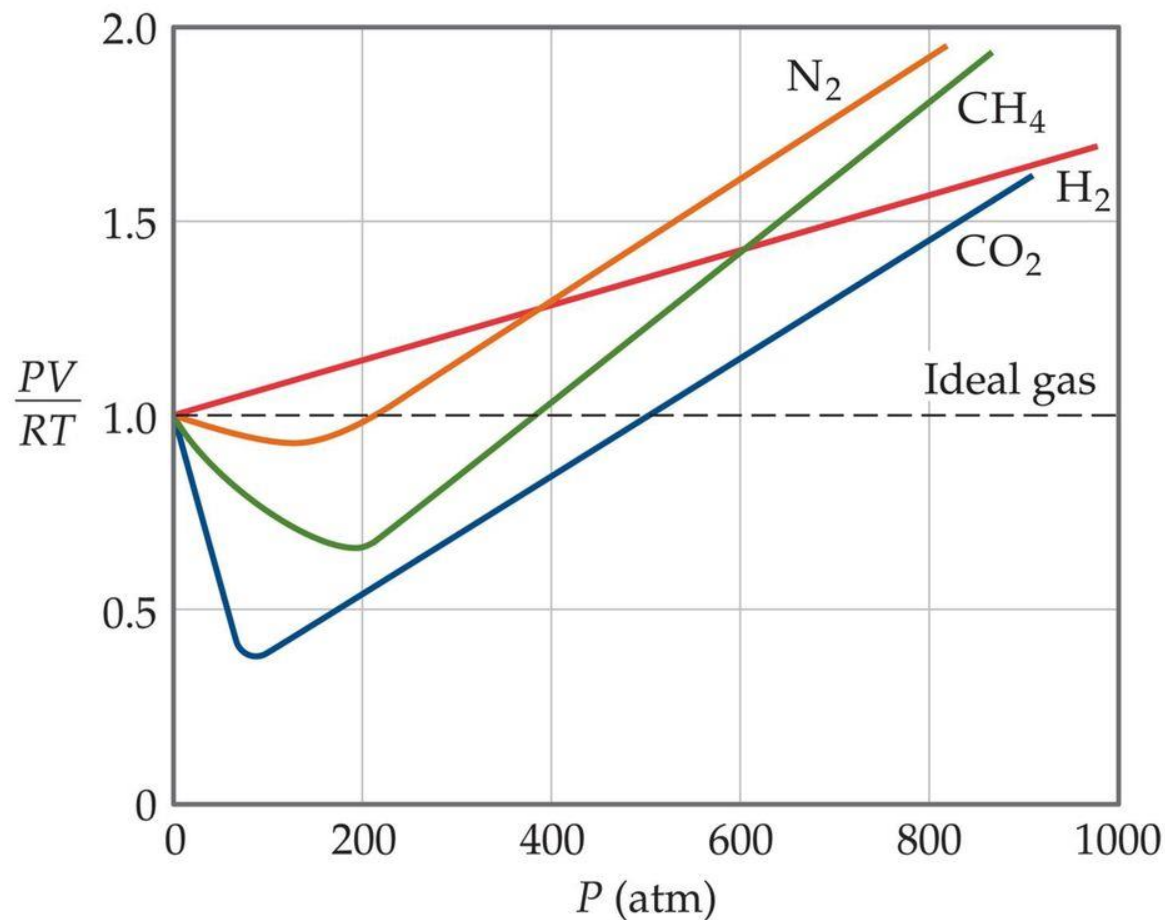
不同温度对Z值的影响：



在一定压力下，**温度愈升高**，气体的体积变大，分子间作用力变弱，分子本身占有体积的影响变小，**气体愈接近理想气体**（交叉点附近压力下除外）

## 1.1.4 实际气体和 Van der Waals 方程

不同气体对 $z$ 值的影响 (1摩尔, 300 K)



分子量小的分子以及非极性分子，分子间作用力弱，分子的占有体积占主导， $Z > 1$  如 $H_2$

## 1.1.4 实际气体和 Van der Waals 方程

### Van der Waals (范德华) 方程

$$(P + a n^2/V^2) (V - nb) = nRT$$

其中， $a$ 、 $b$  为 范德华常数

$a$  用于校正压力，是与分子间作用力有关的常数，分子间作用力与气体浓度的平方成正比

$b$  约等于气体凝聚为液体时的摩尔体积

# 1.1.4 实际气体和 Van der Waals 方程

## 常见气体的 van der Waals 常数

气体	a dm <sup>6</sup> ·kPa·mol <sup>-2</sup>	b dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	沸点t <sub>b</sub> °C	液态的摩尔体 积 dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
He	3.46	0.0238	-268.93	0.0320
H <sub>2</sub>	24.52	0.0265	-252.87	0.0285
O <sub>2</sub>	138.2	0.0319	-182.95	0.0280
N <sub>2</sub>	137.0	0.0387	-195.79	0.0347
CO <sub>2</sub>	365.8	0.0429	-78.4(升华)	-
CH <sub>4</sub>	451.8	0.0522	-84.7	-
Cl <sub>2</sub>	634.3	0.0542	-34.04	0.0453

a 随沸点升高而增加，与分子间作用力有关

b 约等于气体在液态时的摩尔体积

# 本章内容小结

1 理想气体的概念及其与实际气体的比较

2  $pV = nRT$  的运用、 $R$  的取值

3 Dalton 分压定律（混合气体）

$$P_A = (n_A / n_{\text{总}}) P_{\text{总}} \quad (T, V \text{ 一定})$$

$$V_A = (P_A / P_{\text{总}}) V_{\text{总}} \quad (T, P \text{ 一定})$$

$$P_{\text{总}} V_{\text{分}} = P_{\text{分}} V_{\text{总}} = n_{\text{分}} RT$$

4 混合气体中有水蒸汽时，要注意其随温度以及压力变化时的凝聚问题



# 第1章 气体与液体

## 1.0 引言

## 1.1 气体

### 1.1.1 理想气体定律

### 1.1.2 理想气体状态方程的应用

### 1.1.3 混合气体分压定律

### 1.1.4 实际气体和 Van der Waals 方程

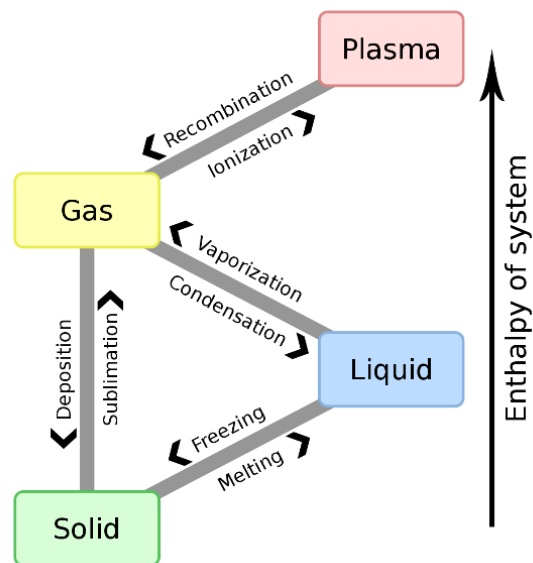
## 1.2 液体

### 1.2.1 气体的液化

### 1.2.2 液体的气化：蒸发、沸腾

## 1.3 液固转化与平衡

## 1.4 水的相图



## 1.2.1 气体的液化

### ● 决定物质存在相态的两大因素

(1) 分子的热运动，使气体有扩散膨胀的倾向；

(2) 分子间的相互吸引，使气体有凝聚的倾向。

二者的强弱依温度和压力而定。降温→减少热运动；加压→增加吸引力。

**问题：**

- 1) 是否所有气体都可以液化？
- 2) 什么样的条件下可以液化？

**例：**

- 1, 冬天带眼镜进屋时，镜片会变得模糊。(温度)
- 2, 家庭用液化气，主要成分是丙烷、丁烷，加压后变成液体储于高压钢瓶里，打开时减压即气化。(压力)

但有时钢瓶还很重却不能点燃。是因为 $C_5H_{12}$  或 $C_6H_{14}$ 等高级烷烃室温时不能气化。(气体性质)

## 1.2.1 气体的液化

### 临界常数：

- **临界温度 $T_c$** ：每种气体液化时，各有一个特定温度叫临界温度。在 $T_c$ 以上，无论怎样加大压力，都不能使气体液化
- **临界压力 $P_c$** ：临界温度时，使气体液化所需的最低压力叫临界压力
- **临界体积 $V_c$** ：在 $T_c$ 和 $P_c$ 条件下，1 mol 气体所占的体积叫临界体积

均与分子间作用力及分子质量有关

表1-3 几种物质的临界数据和沸点

物质		$T_b / K$	$T_c / K$	$p_c / 100 \text{ kPa}$	$V_c / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
永久气体	He	4.22	5.19	2.27	57
	H <sub>2</sub>	20.28	32.97	12.93	65
	N <sub>2</sub>	77.36	126.21	33.9	90
	O <sub>2</sub>	90.20	154.59	50.83	73
	CH <sub>4</sub>	111.67	190.56	45.99	98.60
可凝聚气体	CO <sub>2</sub>	194.65	304.13	73.75	94
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	231.1	369.83	42.48	200
	Cl <sub>2</sub>	239.11	416.9	79.91	123
	NH <sub>3</sub>	239.82	405.5	113.5	72
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	272.7	425.12	37.96	255
液体	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	309.21	469.7	33.70	311
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	341.88	507.6	30.25	368
	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	353.24	562.05	48.95	256
	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	371.6	540.2	27.4	428
	H <sub>2</sub> O	373.2	647.14	220.6	56

临界现象

$T_b < \text{室温}, T_c < \text{室温}$ , 室温下加压不能液化永久气体

$T_b < \text{室温}, T_c > \text{室温}$ , 室温下加压可以液化可凝聚气体

$T_b > \text{室温}, T_c > \text{室温}$  在常温常压下为液体

## 1.2.2 液体的气化

液体的气化的两种形式：**蒸发**与**沸腾**

**蒸发**：液体表面的气化现象叫蒸发（evaporation）

**沸腾**：液体表面和内部同时气化的现象叫沸腾（boiling）

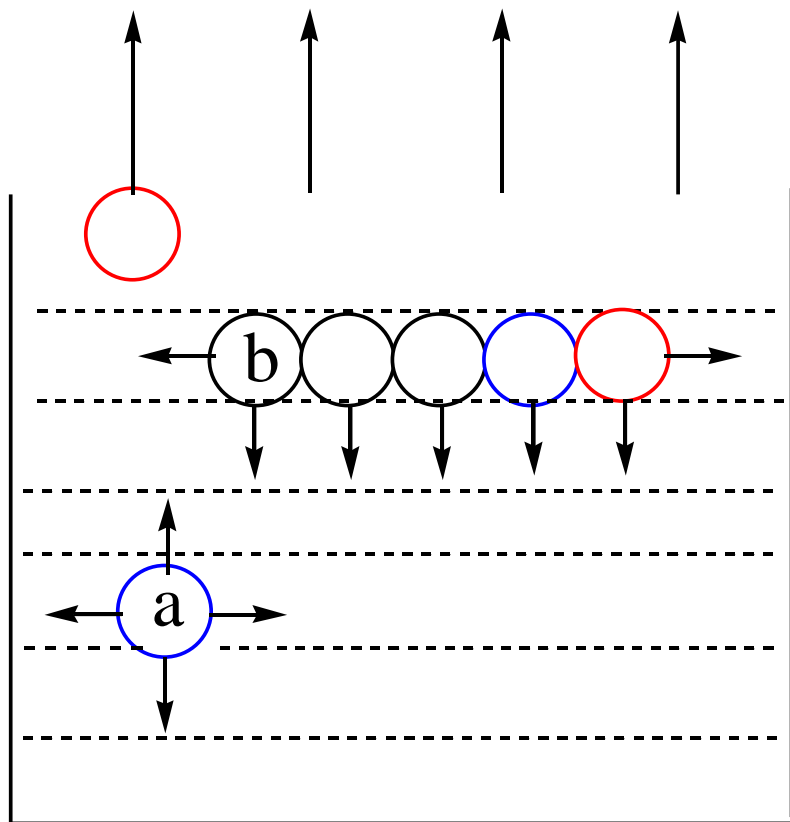
敞口容器

分子的动能：

红色：大

黑色：中

蓝色：低

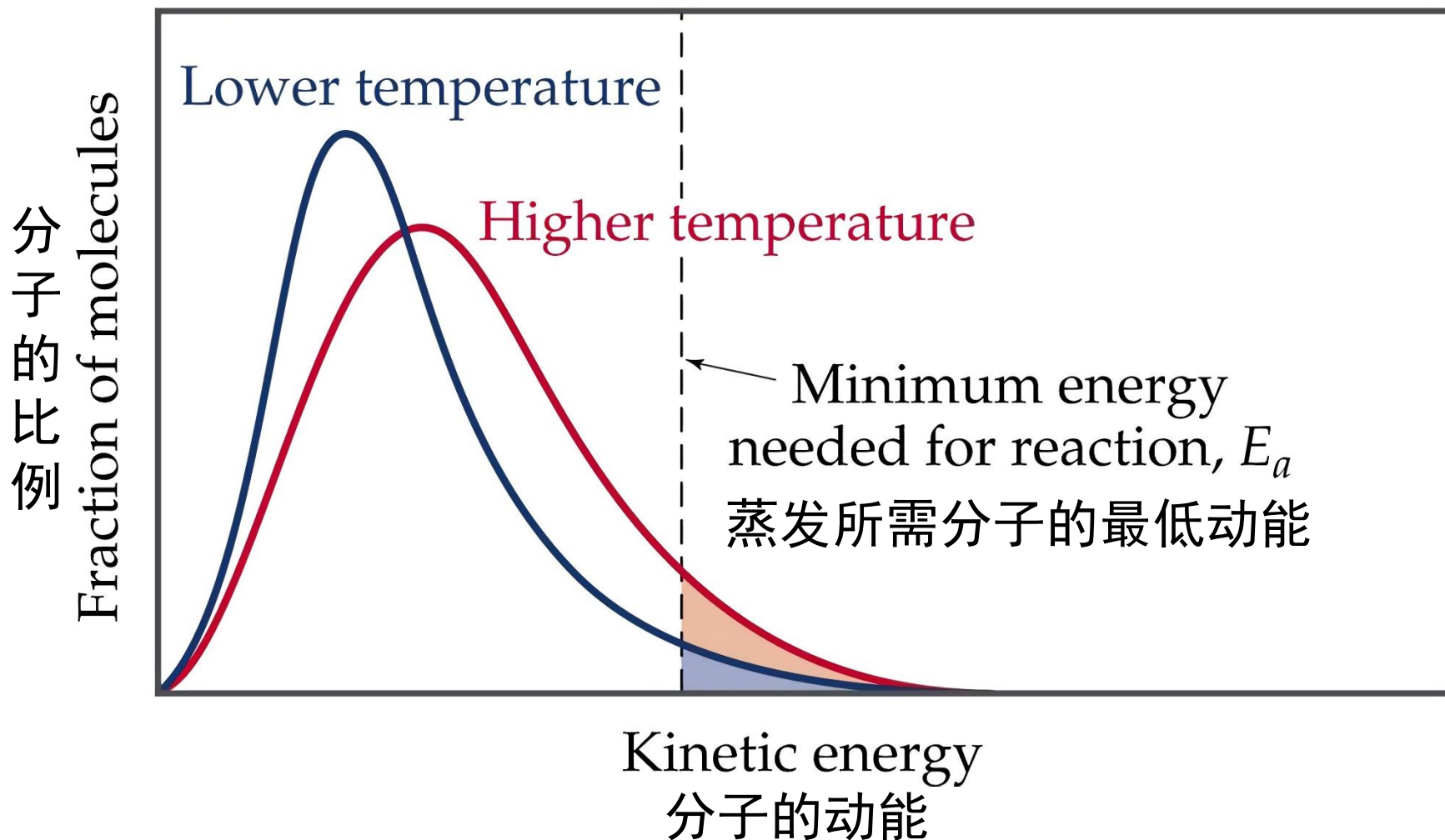


干涸

吸热过程

## 1.2.2 液体的气化

气体分子的动能分布与蒸发的关系



## 1.2.2 液体的气化

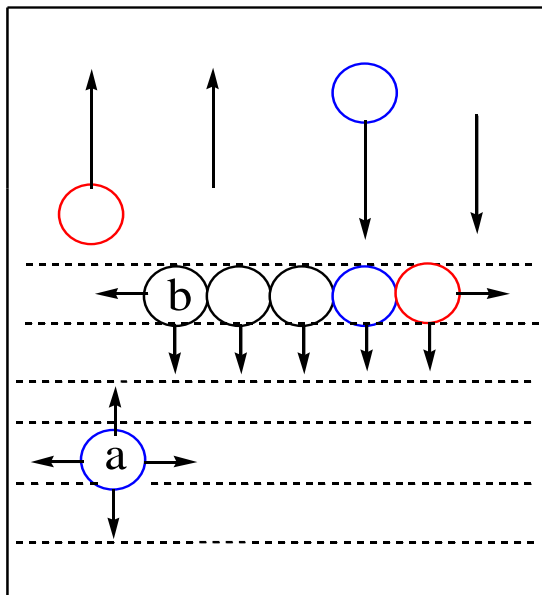
- 蒸发：          密闭容器          恒温

分子的动能：

红色：大

黑色：中

蓝色：低



**饱和蒸气压**：与液相处于动态平衡的这种气体叫饱和蒸气，它的压力叫饱和蒸气压，简称蒸气压。

蒸发  $\Leftrightarrow$  冷凝

“动态平衡”

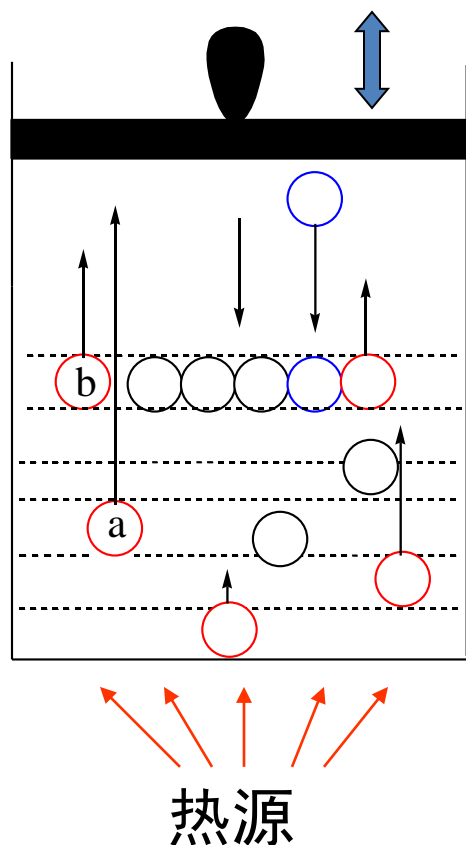
饱和蒸气压的特点：

1. 温度恒定时，为定值；
2. 气液共存时，不受量的变化；
3. 不同的物质有不同的数值。

## 1.2.2 液体的气化

- **沸腾:** 带活塞容器， 活塞压力为  $P$

当温度升高到蒸气压与外界气压相等时，液体就沸腾，这个温度就是**沸点**。



**沸点**与外界压力有关。  
外界压力等于101 kPa (1 atm)时的沸点为正常沸点，简称沸点

沸腾是在液体的表面和内部同时气化

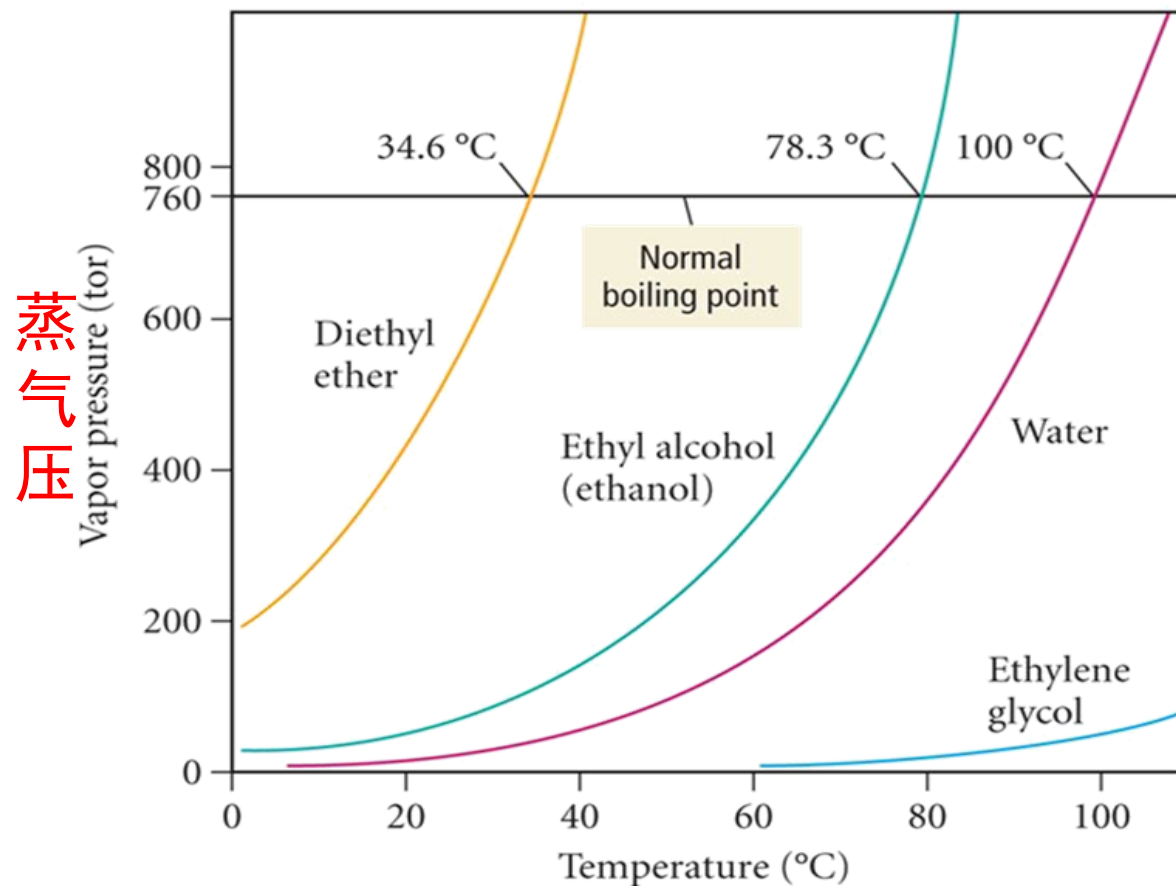
液体只有一个沸点吗？

参见蒸汽压曲线



## 1.2.2 液体的气化

蒸气压曲线:



温度

← --- 正常沸点

曲线为气液共存平衡线；

曲线左侧为液相区；

右侧为气相区。

## 1.2.2 液体的气化

例：水的沸点为  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，但在高山上，由于大气压降低，沸点较低，饭就难于煮熟。而高压锅内气压可达到约  $10\text{ atm}$ ，水的沸点约在  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右，饭就很容易煮烂。

**“过热”液体**：温度高于沸点的液体称为过热液体，易产生**爆沸**。

蒸馏时一定要加入**沸石**或**搅拌**，以引入小气泡，产生气化中心，避免爆沸。

## 1.2.2 液体的气化



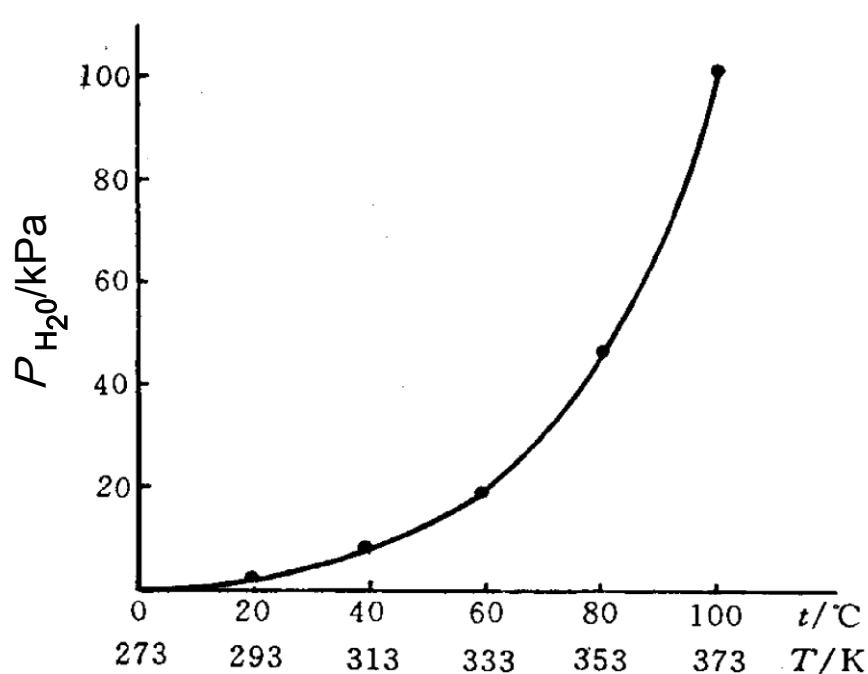
# 1.2.2 液体的气化

液体的蒸气压与温度的关系：Clapeyron-Clausius方程

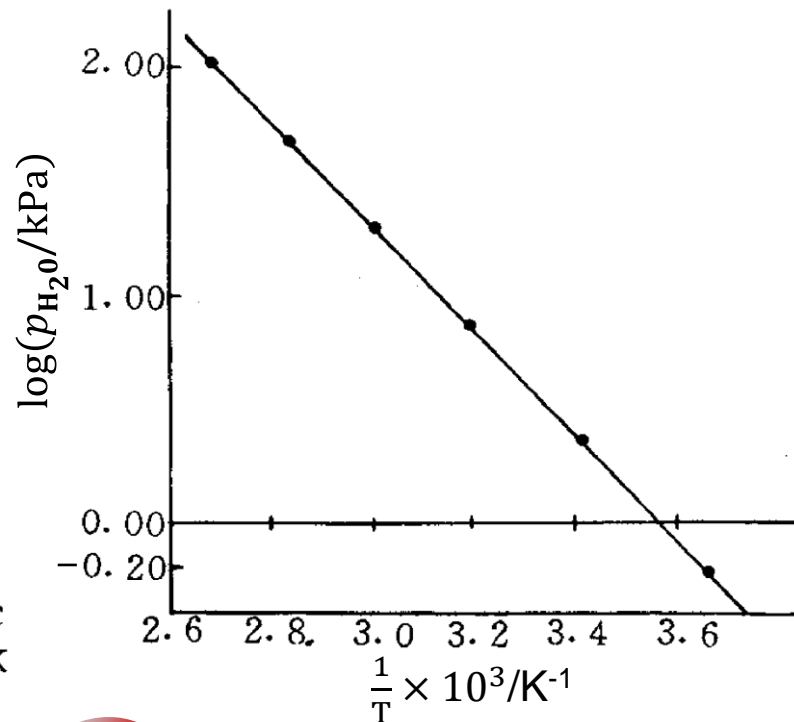
水在不同温度的蒸气压

t/°C	p <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /kPa	T/K	$\frac{1}{T}/K^{-1}$	lg(p <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /kPa)
0	0.6	273	0.00366	-0.215
20	2.3	293	0.00341	0.369
40	7.4	313	0.00319	0.868
60	19.9	333	0.0300	1.299
80	47.3	353	0.00283	1.675
100	101.3	373	0.00268	2.006

## 1.2.2 液体的气化



水的蒸气压—温度曲线



$\lg p_{H_2O}$ 对 $1/T$ 的直线关系

$$\lg p = A/T + B$$

## 1.2.2 液体的气化

- Clapeyron-Clausius 方程:

$$A = - (\Delta H_{\text{vap}})/2.303R$$

$\Delta H_{\text{vap}}$  为气体的摩尔蒸发热

$$\lg p = - (\Delta H_{\text{vap}})/(2.303RT) + B$$

温度  $T_1$  时,  $\lg p_1 = - (\Delta H_{\text{vap}})/(2.303RT_1) + B$

温度  $T_2$  时,  $\lg p_2 = - (\Delta H_{\text{vap}})/(2.303RT_2) + B$

两式相减, 得

$$\lg (p_2/p_1) = \Delta H_{\text{vap}}/2.303R \cdot [(T_2 - T_1)/T_2 \cdot T_1]$$

应用: 1) 计算液体的蒸发热; 2) 求蒸气压

NOTE: 假定在温度区间不太大时, 摩尔蒸发热不随温度变化

# 第1章 气体与液体

## 1.0 引言

## 1.1 气体

### 1.1.1 理想气体定律

### 1.1.2 理想气体状态方程的应用

### 1.1.3 混合气体分压定律

### 1.1.4 实际气体和 Van der Waals 方程

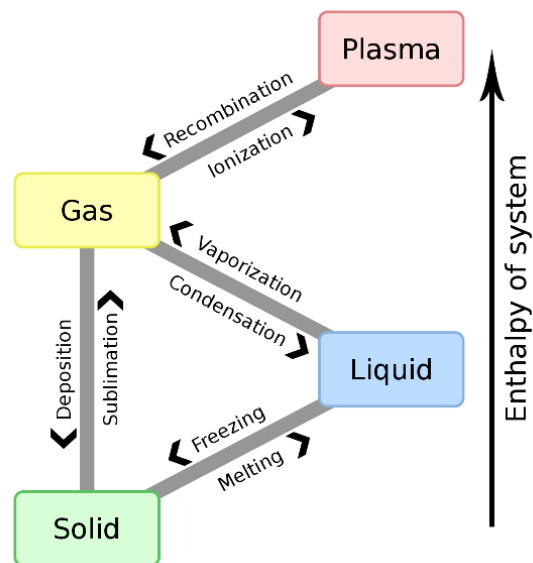
## 1.2 液体

### 1.2.1 气体的液化

### 1.2.2 液体的气化：蒸发、沸腾

## 1.3 液固转化与平衡

## 1.4 水的相图



# 1.3 液固转化与平衡

## 液体的冷却：

凝固点：A'、C、D点的温度

B点：从液体中析出晶体的温度

过冷液体：低于凝固点尚无晶体析出的液体

固液共存线：CD线，此时温度不变。液相与固相处于平衡状态的凝固点温度时，两相的蒸汽压相等。

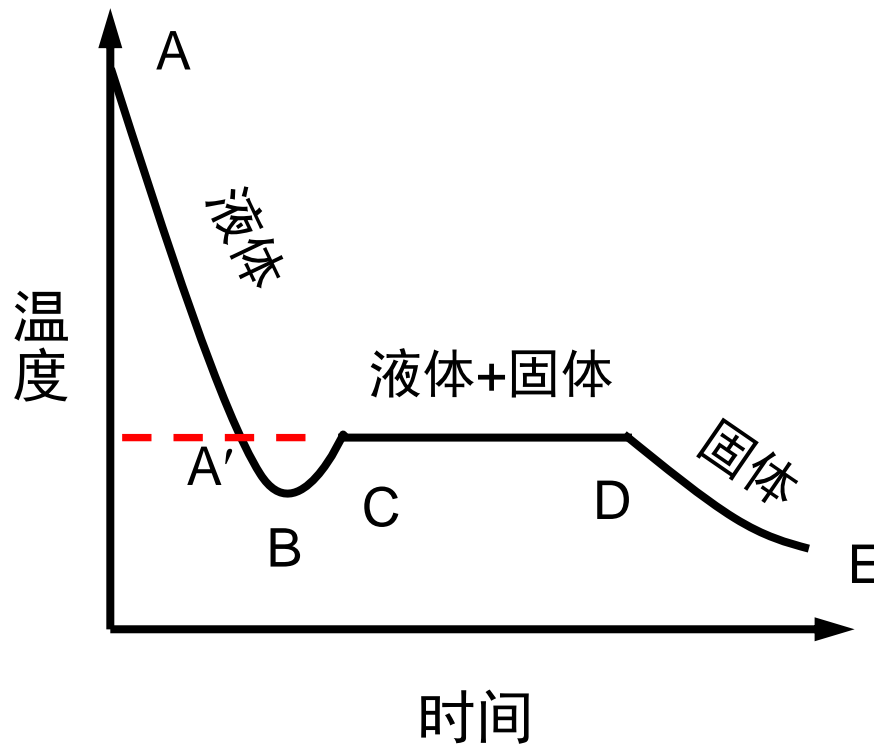


图1-5 液体的冷却曲线



## 1.3 液固转化与平衡

固体的受热：

AB线：固体受热过程

BC线：固体开始熔化，固体与液体共存的过程（固液平衡状态）。对应的温度就是固体的熔点。

CD线：固体全部熔化后的液体受热升温过程。

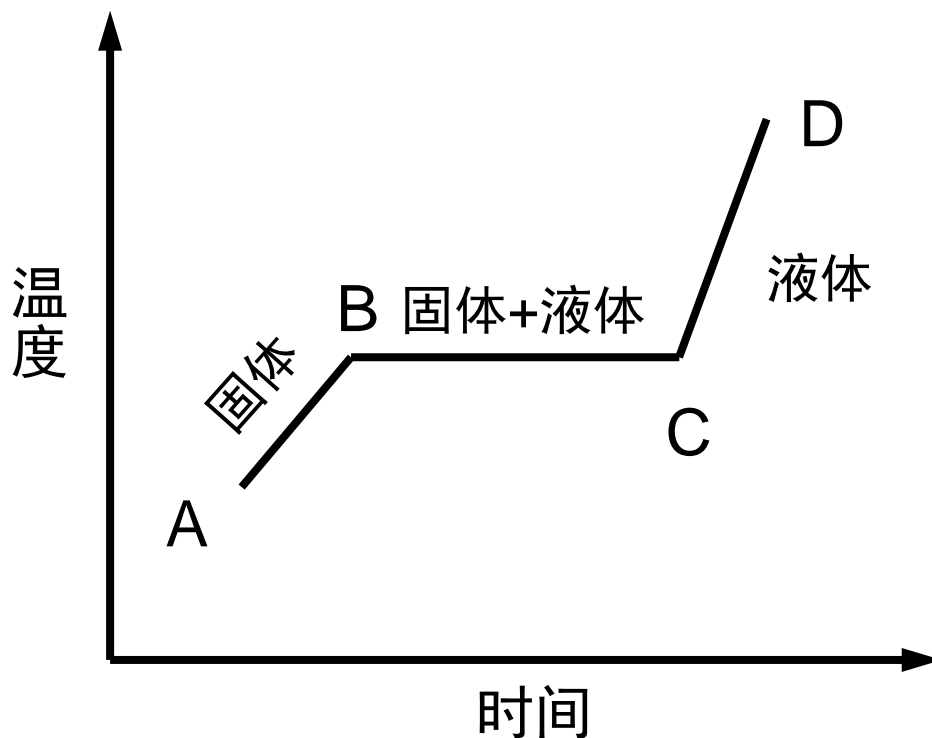


图1-6 固体的受热曲线

# 第1章 气体与液体

## 1.0 引言

## 1.1 气体

### 1.1.1 理想气体定律

### 1.1.2 理想气体状态方程的应用

### 1.1.3 混合气体分压定律

### 1.1.4 实际气体和 Van der Waals 方程

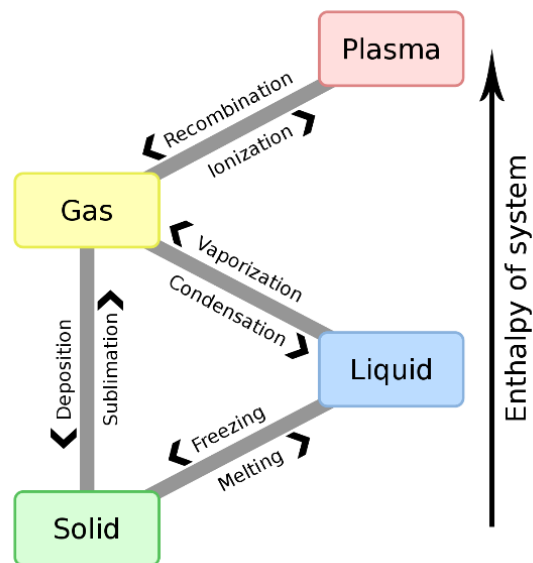
## 1.2 液体

### 1.2.1 气体的液化

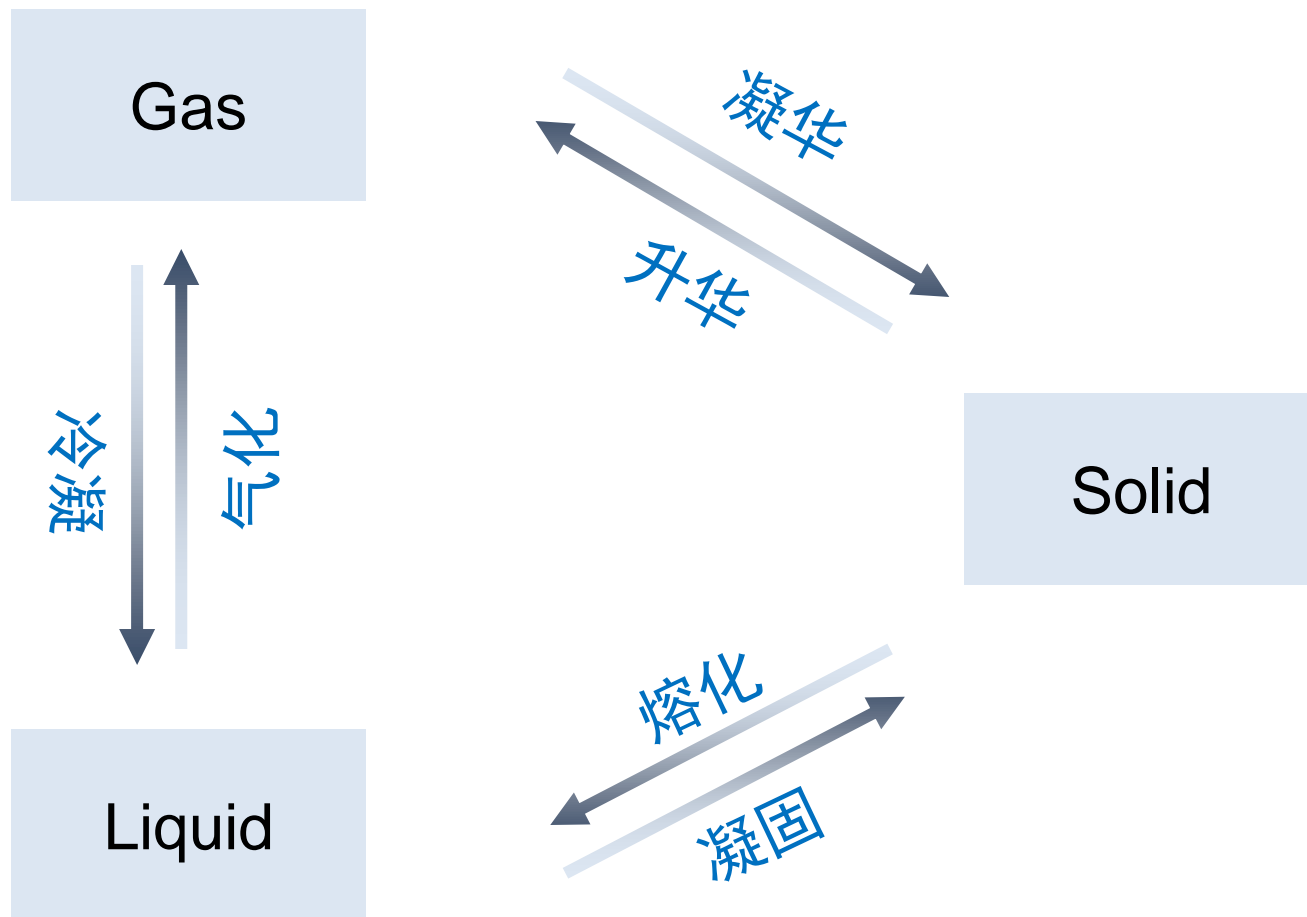
### 1.2.2 液体的气化：蒸发、沸腾

## 1.3 液固转化与平衡

## 1.4 水的相图



## 1.4 水的相图



# 1.4 水的相图

## 相（物相）的概念

体系中的均匀部分叫物相，简称相。

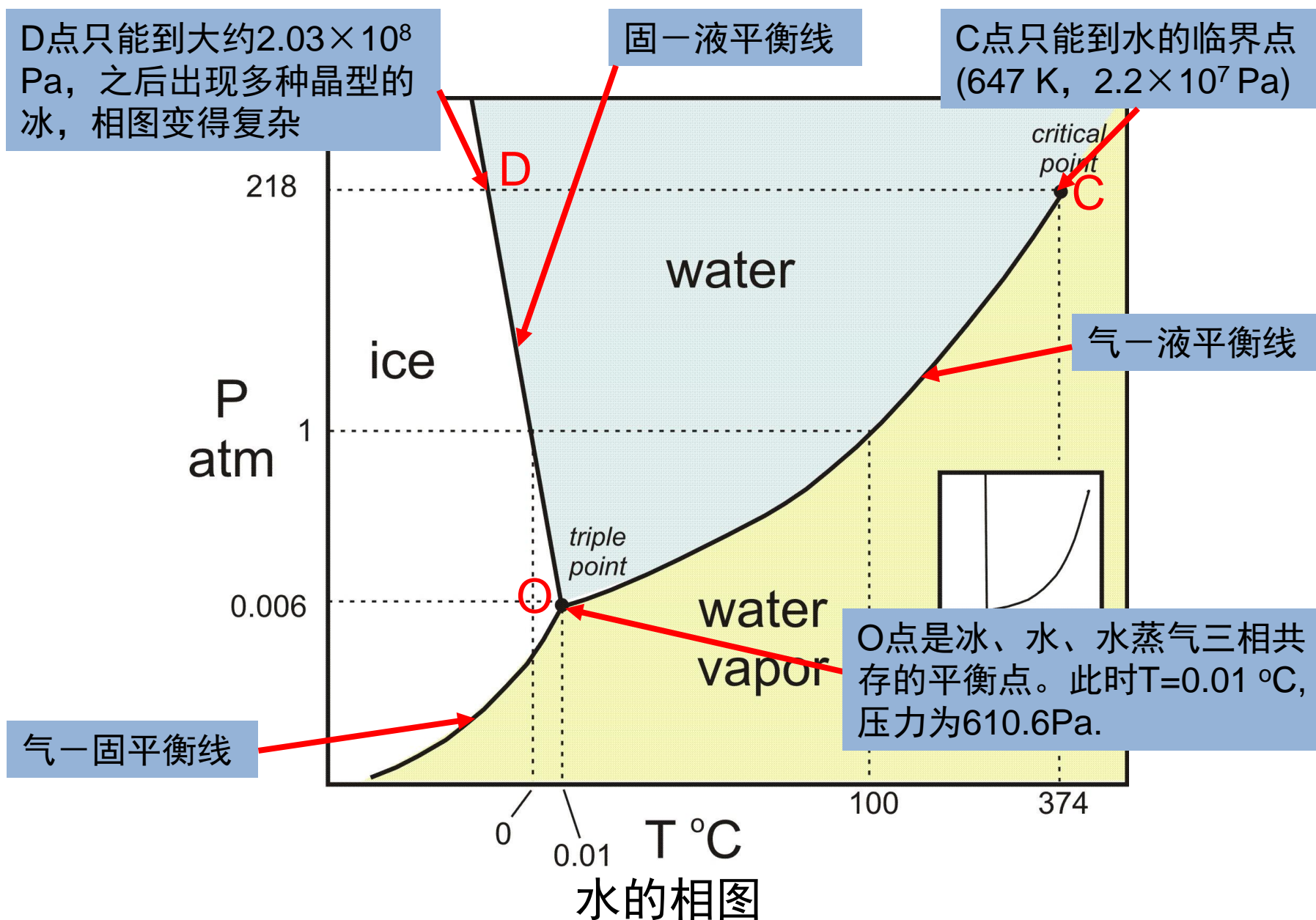
## 物质的存在状态

气态、液态、固态、等离子体（物质的第四态）、波色-爱因斯坦凝聚体（物质的第五态，1995）、费米凝聚体（物质的第六态，2003）

## 相变、相平衡和相图

固体熔化、液体气化、气体液化以及液体凝固等物态变化,在化学上统称为相变。相变时两相之间的动态平衡叫相平衡。温度与压力对于相变影响的关系图叫做相图。

## 1.4 水的相图



# 本章小结

## 一、理想气体状态方程

1 理想气体的概念

2  $pV = nRT$  的运用、 $R$  的取值

3 密度和摩尔质量的计算

$$pV = (m/M) RT, \quad \rho = (pM)/(RT)$$

## 二、Dalton 分压定律（混合气体）

$$P_A = (n_A / n_{\text{总}}) P_{\text{总}} \quad (T, V \text{ 不变})$$

$$V_A = V_{\text{总}} (P_A / P_{\text{总}}) \quad (T, P \text{ 一定})$$

$$P_{\text{总}} V_{\text{分}} = P_{\text{分}} V_{\text{总}} = n_{\text{分}} RT$$

# 本章小结

## 三、临界温度( $T_c$ ), 临界压力( $P_c$ ), 气液平衡

$$\lg (p_2 / p_1) = \Delta H_{\text{vap}} / 2.303R [(T_2 - T_1) / T_2 \cdot T_1]$$

( $R$ 与 $\Delta H$ 的单位要一致)

## 四、液态与固态之间的转化与平衡, 熔点与凝固点

作业一： 1.1 1.2 1.3 1.5 1.7 1.15

# Thank you !