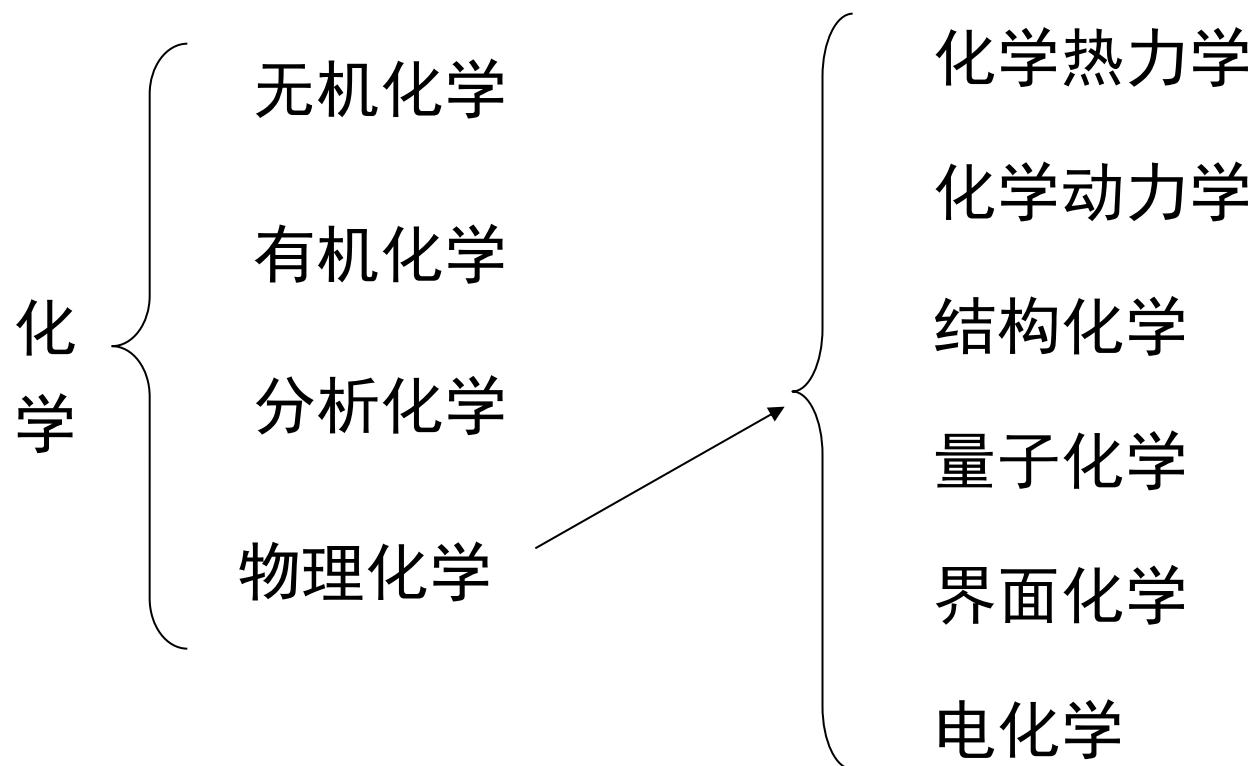


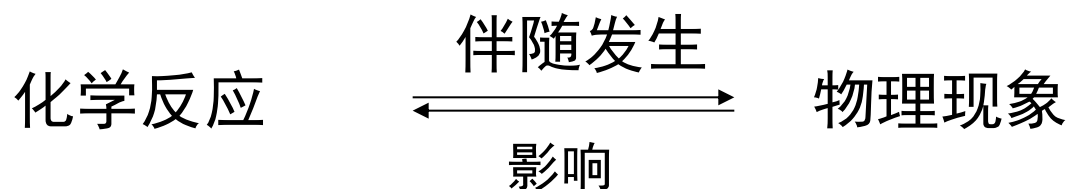
# 绪论

# Introduction

## 一、什么是物理化学



# 化学现象与物理现象的联系



物理化学由此联系出发研究化学反应的普遍规律

## 二、物理化学的研究方法

(1) 理论基础：热力学、统计力学、量子力学

(2) 实验方法：以物理方法为主

(3) 数学演绎方法

所以, 物理化学是集化学、物理及数学于一身的一门学科。即以物理和数学的方法研究化学问题。

### 三、物理化学的任务

- (1) 化学热力学：方向，限度，能量转换，宏观性质
- (2) 化学动力学：反应速率及机理
- (3) 物质结构：宏观性质与微观结构的关系

### 四、物理化学学习方法

1.物理化学的重要性

2.物理化学的学科特点：公式、概念、方法

3.学习方法：认真听课 → 作业 → 参考书

→ 习题(知识点) → 教材 → 整理

## 五、数学准备

例如：复合函数微分法

$$F = f(x, z(x, y))$$

则 
$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

此公式是以下**数学处理方法**的结果：

令：  $F = f(x, z)$  则 
$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x dz$$

在y不变的情况下此式两端同除以dx，得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

## 六、教材和参考书

1.教材： 傅献彩等.《物理化学》

2.参考书：

朱文涛.《基础物理化学》

朱文涛.《物理化学辅导与答疑》

天津大学.《物理化学》

胡英.《物理化学》

Ira. N. Levine . Physical Chemistry

P. W. Atkins . Physical Chemistry

范康年 《物理化学》

# 第一章 气 体 Chapter 1 Gas

## § 1-1 理想气体 (Ideal gas)

### 一、理想气体状态方程 (Equation of state for ideal gas)

$$pV = nRT$$

$$pV_m = RT$$

$p, V, T, n$ 的意义及单位:

$V_m$ : 摩尔体积,  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$R$ : 摩尔气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 理想气体的定义及方程的用途

定义：在任意温度和压力下都严格服从理想气体状态方程的气体

用途：对于一定量的理想气体， $pVT$ 中有一个不独立。

所以 $p$ 可叙述为：将物质的量为 $n$ 的理想气体置于一个温度为 $T$ 体积为 $V$ 的容器中，气体所具有的压力。

### 1. 理想气体的微观模型：

(1) 分子是几何点

(2) 无分子间力

### 2. 低压实际气体可近似当作理想气体



## 二、分压定律 (The Law of Partial Pressure)

1. 分压：在气体混合物中，定义

$$p_{\text{B}} = x_{\text{B}} p$$

$$\sum_{\text{B}} p_{\text{B}} = \sum_{\text{B}} x_{\text{B}} p = p \sum_{\text{B}} x_{\text{B}} = p$$

$\therefore p_{\text{B}}$ 代表组分气体**B对气体混合物压力的贡献**。

## 2. 分压定律：

对理想气体混合物

$$p_B = p x_B = \frac{nRT}{V} x_B = \frac{(n x_B) RT}{V} = \frac{n_B RT}{V}$$

∴在理想气体混合物中，任意组分气体的分压等于同温下该气体在容器中单独存在时的压力

## § 1—2 实际气体 (Real gas)

### 一、实际气体状态方程

(Equation of state for real gas)

1. 问题提出:用理想气体状态方程计产生偏差。至今实际气体状态方程已约200个

## 2. Van der Waals方程

思想：对实际气体分别做两项修正

方程：

$$\left(p + \frac{a}{V_{\text{m}}^2}\right)(V_{\text{m}} - b) = RT$$

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

(1)  $a$ 和 $b$ ：Van der Waals常数

$a$ ：与分子自身体积有关的修正项

$b$ ：反应分子间的引力项

高温时，含 $a$ 的项可以忽略不计

低压范围时，含 $b$ 的项可以忽略不计

(2)方程的优缺点：

揭示了理想气体和实际气体有差别的根本原因。

根据范德华方程导出的对比状态方程，可以说明气液相互转化的某些现象。在较高压力下，用到对比状态这个概念，在工业计算中很有用。

Bolye温度：

在低温时 $pV_m$ 随 $p$ 的增加而降低，经过最低点又逐渐上升

$$\left(\frac{\partial pV_m}{\partial p}\right)_{T,p \rightarrow 0} = 0$$

$$T_B = \frac{a}{Rb}$$

这就是Bolye温度。

## 二、对比状态原理

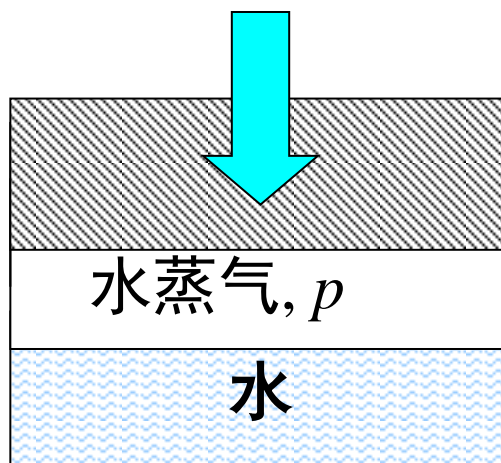
### (The principle of corresponding states)

#### 1. 几个概念

##### (1) 蒸气压：在讨论气—液转化时常用

I. 定义：在一定条件下，能与液体**平衡共存的**  
**它的**蒸气的压力

例如：



II. 是液体的性质：表示液体挥发的难易。其大小决定于液体所处的状态(主要决定于温度)。

III. 沸点：蒸气压=外压时的温度，通常是指蒸气压=101325 Pa，称(正常)沸点。



## IV 气液间的转变

实际气体的等温线和液化过程

等温线分三段

eb 体积随压力的增加而减少

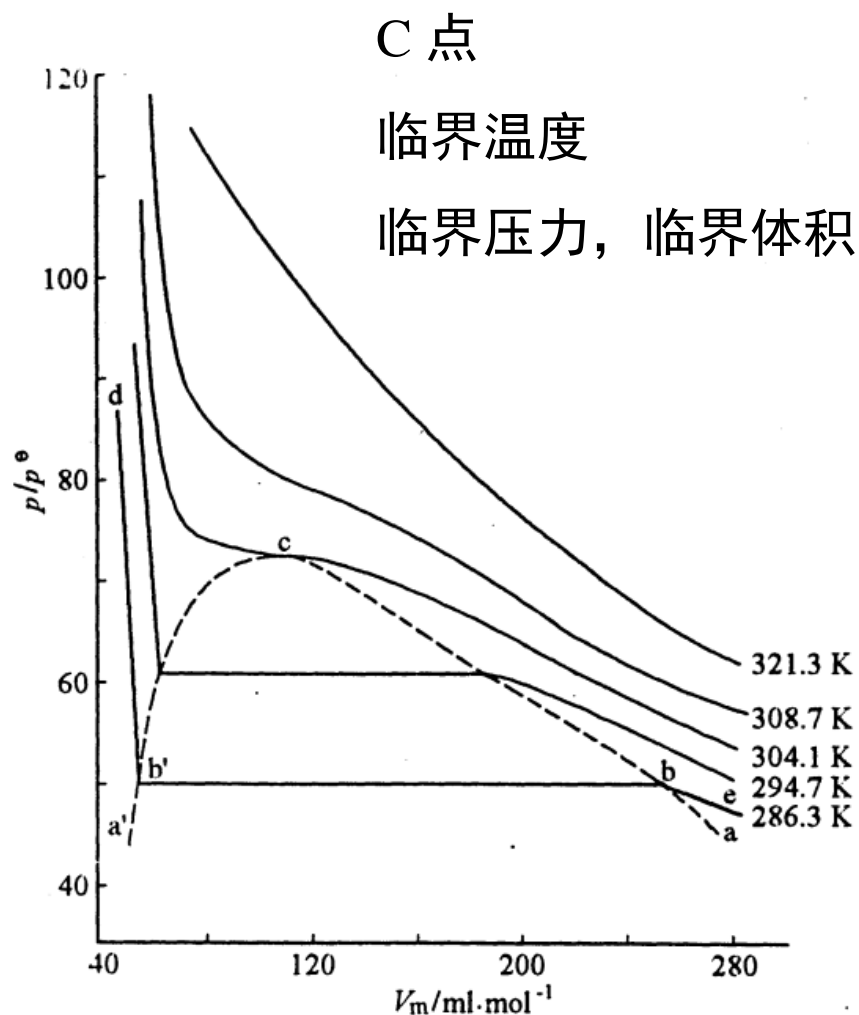
b 点  $\text{CO}_2$  开始液化

b b' 气液两相平衡

b'点 $\text{CO}_2$ 全部液化

b' d 继续加压，液体p-V 沿b'  
d变化

c 点 等温线的水平部分缩成  
一点c，拐点出现，在此温度  
以上，无论多大压力， $\text{CO}_2$ 不  
能液化。



$\text{CO}_2$ 的 $p-V_m$ 曲线

## (2) 临界参数和临界点:

### 1. 定义:

$T_c$ ——利用加压手段使气体液化的最高温度

$p_c$ ——在临界温度时使气体液化所需的最小压力

$V_c$ ——在临界温度和临界压力时气体的摩尔体积

## 2.是物性参数

## 3.不易测定

临界点：曲线的极大点，极小点，转折点三点重合在一起。

1881年将范氏方程应用于临界点并进行纯数学处理，得到

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

$$a = 3p_c V_{m,c}^2$$

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$b = \frac{1}{3} V_{m,c}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_m - b)^3} - \frac{2a}{V_m^4} = 0$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_{m,c}}{T_c}$$

(3) 对比参数和对比状态：

a. 定义：  $T_r = \frac{T}{T_c}$        $p_r = \frac{p}{p_c}$        $V_r = \frac{V_m}{V_c}$

b. 范氏对比方程：

$$a = 3p_c V_c^2 \quad b = \frac{1}{3} V_c \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_c}{T_c}$$

代入原方程并整理

$$(p_r + \frac{3}{V_r^2})(V_r - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3} T_r$$

Van der Waals 对比方程

启示：  $f(p_r, V_r, T_r)=0$ 。即不同气体如果它们具有相同的  $p_r$  和  $T_r$ ，则  $V_r$  必相同。称它们处在**相同对比状态**。

## 2. 对比状态原理:

处在相同对比状态的各种气体(乃至液体), 具有相近的物性(如摩尔热容、膨胀系数、压缩系数、黏度等)。

## 三、用压缩因子图计算实际气体(Calculation of real gases with compression factor figure)

$$pV = ZnRT \quad pV_m = ZRT$$

- (1)  $Z$ 的意义: **压缩因子**。 $Z$ 与1的差值代表气体对理想气体的偏差程度, 理想气体的 $Z=1$ 。

$$pV = ZnRT \quad pV_m = ZRT$$

(2) 如何求Z: Z不是特性参数, 随气体状态而改变

$$Z = f(T, p)$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad \text{代入对比参数} \quad \frac{(p_c p_r)(V_c V_r)}{R(T_c T_r)}$$

$$= \frac{p_c V_c}{RT_c} \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} = Z_c \cdot \frac{p_r V_r}{T_r}$$

$$\therefore Z = f(Z_c, p_r, T_r)$$

$Z_c$ : **Critical compression factor**

若满足范氏方程，则  $R = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_c V_c}{T_c}$

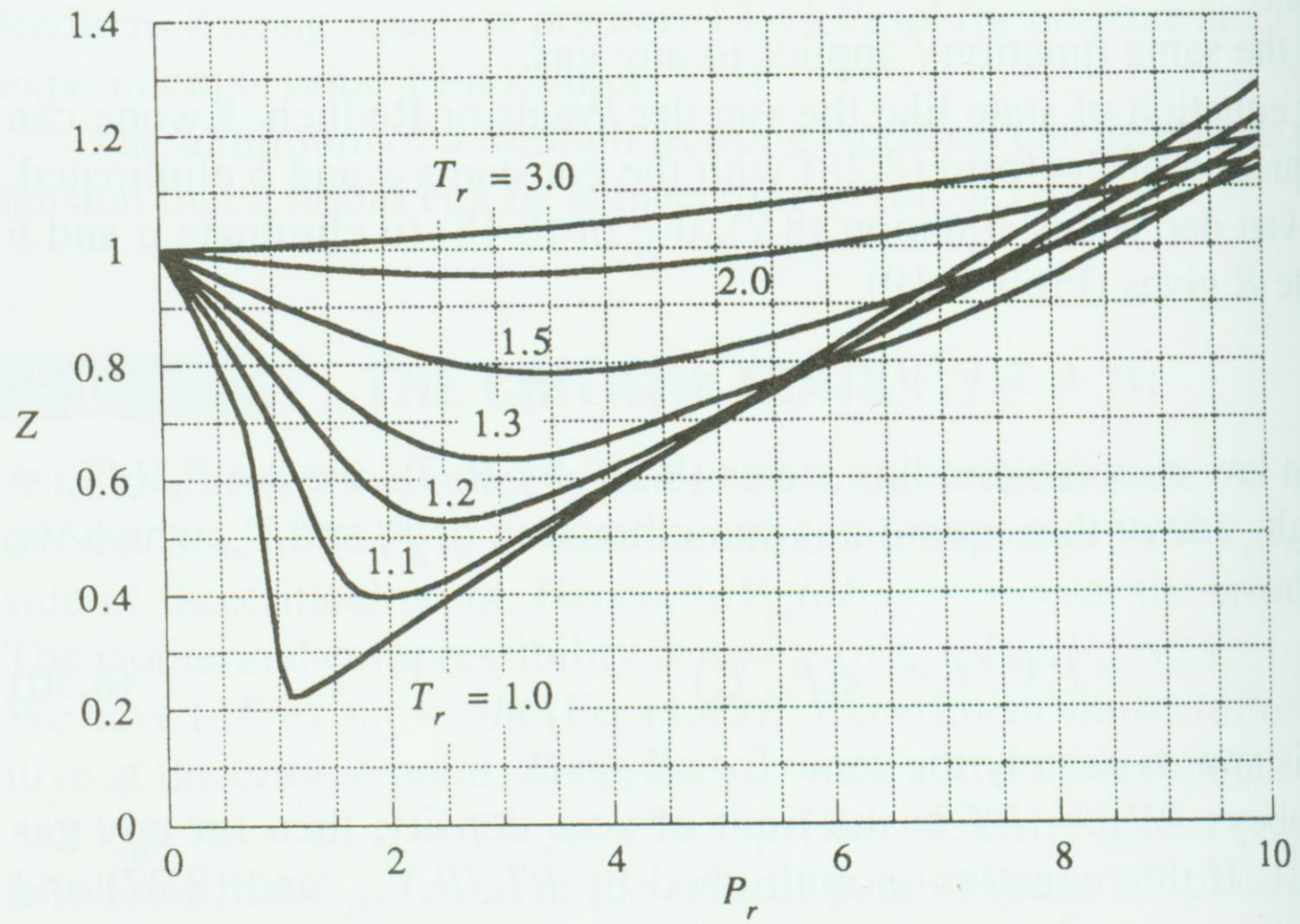
$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

实验表明：	Ne	Ar	CH <sub>4</sub>	CF <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO
	0.31	0.29	0.29	0.28	0.29	0.29	0.30

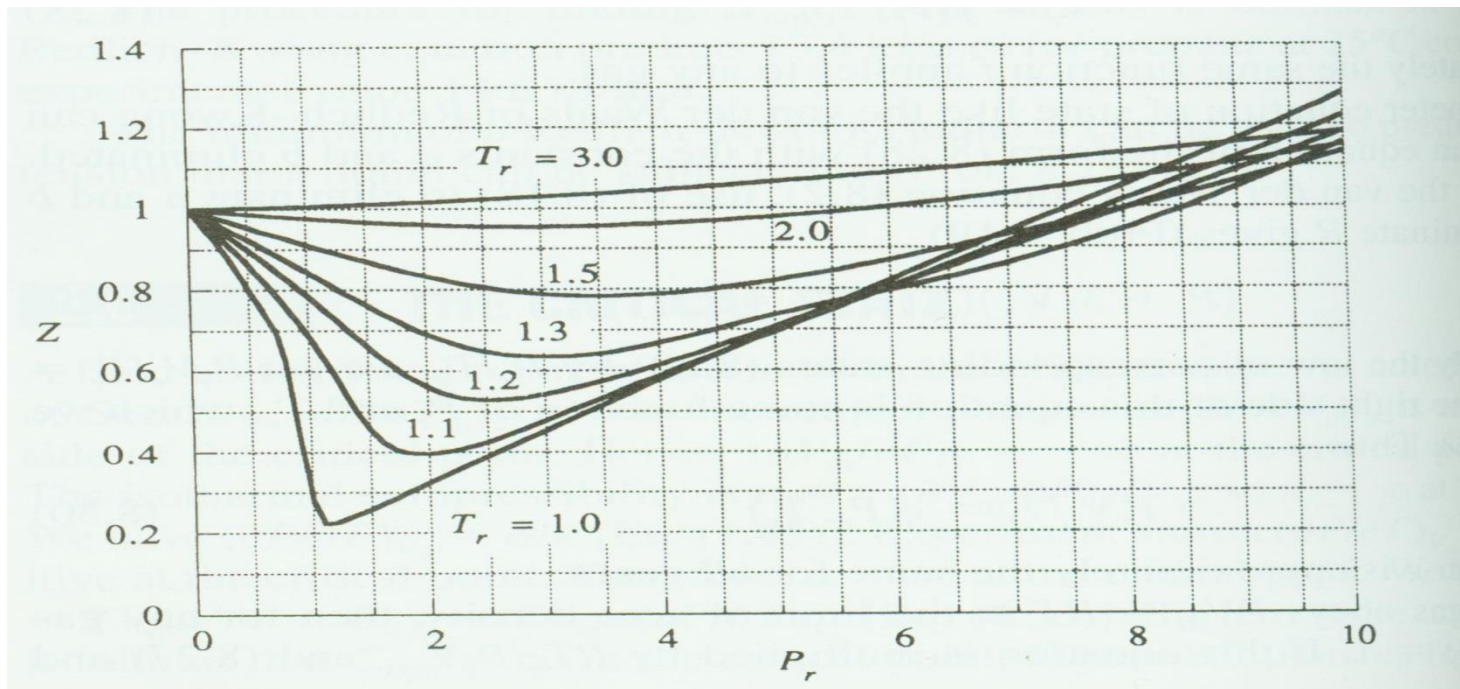
$\therefore Z_c \approx \text{const.}$  于是

$$Z = f(p_r, T_r)$$

处在相同对比状态的各种气体不仅有相近的物性，而且有相同的压缩因子。于是许多人测定Z，结果确是如此。将测量结果绘制成图——压缩因子图







如何用图：例  $\text{CO}_2$  (304K,  $110 \times 101325 \text{ Pa}$ ),  $V_m = ?$

$$\left. \begin{array}{l} T_r = 1 \\ p_r = 1.5 \end{array} \right\} \rightarrow Z = 0.25 \rightarrow$$

$$110 \times 101325 \text{ Pa} \cdot V_m = 0.25 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 304 \text{ K}$$

$$\text{解得： } V_m = 5.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$